

Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit
primären und sekundären Aminen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Gauger
aus Lustebuhr

1969

Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Gauger
aus Lustebuhr



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 6. 1969

Tag der Promotion:

11. 4. JULI 1969

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin Dahlem unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Manecke,

dessen ständiges Interesse und wertvolle Anregungen den Fortgang dieser Arbeit wesentlich gefördert haben. Herr Professor Manecke ermöglichte es, daß mir im Fritz-Haber-Institut ein Arbeitsplatz und die finanziellen Mittel zur Durchführung der Arbeit von der Max-Planck-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden. Dafür möchte ich auch der Max-Planck-Gesellschaft meinen Dank aussprechen.

Den Chemischen Werken Hüls AG danke ich für die Überlassung von Quadratsäure und Quadratsäure-Estern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

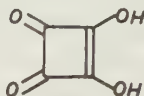
INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1.0 Einleitung	1
2.0 Darstellung der Quadratsäure (QS)	4
3.0 Reaktionen und Derivate der QS	7
4.0 Aufgabenstellung	11
5.0 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate (QS-1.3-bisamide) aromatischer Amine	14
5.1 Darstellung der QS.-1.3-bisamide aromatischer Amine	14
5.2 Konstitution und allgemeine Eigenschaften der QS-1.3-bisamide	18
5.3 Salze der QS mit aromatischen Aminen (Squarate)	22
5.4 Monokondensationsprodukte	24
5.5 IR-Spektren	26
5.6 NMR-Spektren	30
5.7 Massenspektren	31
5.8 Strukturbeweise der QS-1.3-bisamide (Zusammenfassung)	36
5.9 Reaktionsmechanismus	37
6.0 Spezielle Eigenschaften und Reaktionen einiger QS-1.3-bisamide	39
6.1 Chelate	39
6.2 Alkaliverbindungen der drei isomeren 1.3-Bis-[nitrophenyl-(1)-amino]-cyclo- buten-diyliumdiolate	41
6.3 Isomerisierung von QS-1.2-bisamiden zu QS-1.3-bisamiden	43
6.4 Versuch der Polymerisation des 1.3-Bis- [3-vinylphenyl-(1)-amino]-cyclobuten- diyliumdiolats	44
7.0 Reaktion der QS und der QS-Diester mit N.N'-Diphenyläthylendiamin	45
8.0 Zur Reaktion von QS mit o-Phenylendiamin	47
9.0 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate nichtaromatischer Amine	53

9.1	Darstellung	53
9.2	Eigenschaften und IR-Spektren	55
10.0	QS-1.3-polyamide aus bifunktionellen aromatischen Aminen	59
11.0	QS-1.3-polyamide aus bifunktionellen nichtaromatischen Aminen	60
11.1	Darstellung durch Schmelzkondensation der Squarate	62
11.2	Darstellung durch Kondensation in Lösungsmitteln	62
11.3	Eigenschaften	64
12.0	QS-1.2-polyamide	65
12.1	Darstellung und Eigenschaften	65
13.0	Diskussion der IR-Spektren der Polykondensate	66
14.0	Mischpolykondensate	69
15.0	Zwischenverbindungen und Reaktions- mechanismus	71
16.0	Bestimmung der Staudinger-Indices und thermogravimetrische Messungen	74
17.0	Experimenteller Teil	77
18.0	Zusammenfassung	92
19.0	Literaturverzeichnis	99

1.0 Einleitung

Das 1.2-Dihydroxy-cyclobutendion (1) wurde 1959 erstmalig von S. Cohen, J.R. Lacher und J.D. Park dargestellt ¹⁾. Obwohl der Resonanzstabilisierungs-Beitrag aromatischer Substituenten (wie er z.B. bei den bereits bekannten phenyl-substituierten Cyclobutendion-Derivaten auftritt), hier fehlt, ist 1 eine erstaunlich stabile, wohlkristallisierte, farblose Verbindung, die sich beim Erhitzen erst bei $\sim 293^{\circ}$ zersetzt.



1

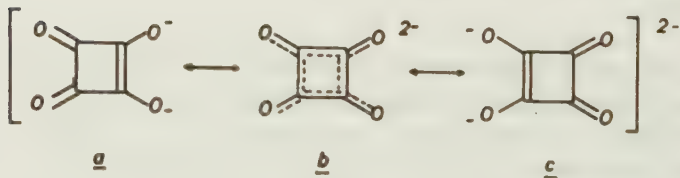
Der hohe Zersetzungspunkt und die geringe Löslichkeit in Wasser (ca. 2 %) werden auf die besonderen Bindungsverhältnisse von 1 sowie auf das Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt ^{1,2)}. Das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken wird durch eine im IR-Spektrum auftretende breite Absorptionsbande zwischen 2500 und 3300 cm^{-1} bestätigt.

Die auffallendste Eigenschaft von 1 aber ist die starke Acidität, die dieser Verbindung auch den Namen "Quadratsäure" (engl. "squaric acid") eingetragen hat ²⁾. Mit den - in der Literatur etwas differierenden - pK -Werten $\text{pK}_1 = 1$ bzw. 1,5 und $\text{pK}_2 = 2,2$ und 3,0 ^{1,2)} kommt die Säurestärke von 1 derjenigen der Schwefelsäure ($\text{pK}_2 = 1,5$) nahe. Der stark saure Charakter der Quadratsäure findet seine Erklärung durch die Tendenz des Moleküls 1, in den energetisch

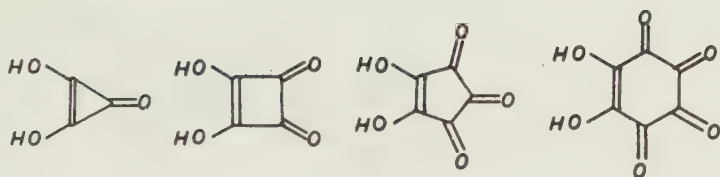
günstigen, resonanzstabilisierten Zustand eines symmetrischen Dianions überzugehen.

Bereits in ihrer ersten Veröffentlichung über Darstellung und Eigenschaften der QS folgerten Cohen und Mitarbeiter aus dem IR-Spektrum des Dikalium-squarates (Dikaliumsalz der QS), daß das in diesem Salz vorliegende Dianion der QS mesomeriestabilisiert ist und alle vier Sauerstoffatome gleichwertig sind. Im IR-Spektrum der Alkalisquarate treten nämlich die bei der QS im Bereich von 1810 und 1670 cm^{-1} absorbierenden Vierring-Carbonylschwingungen nicht mehr auf, sondern es erscheint statt dessen eine sehr intensive, breite Absorption zwischen 1540 und 1480 cm^{-1} , wie sie ähnlich für die CO-Schwingungen in Salzen von Säuren mit resonanzstabilisiertem Carboxylation beobachtet wird.

West und Mitarbeiter berechneten nach der Hückelschen LCAO-MO-Methode die Delokalisierungsenergien, Bindungslängen und Ladungsdichten für das Squaratanion ^{3,4)}. Nach ihren Ergebnissen ist die Gleichwertigkeit der Bindungen aller vier Sauerstoffatome durch die Mesomerie zwischen den Grenzformeln a, b und c zu verstehen.



Damit ist die QS Glied einer Reihe von Säuren, deren cyclische Dianionen stark mesomeriestabilisiert sind und die



Dihydroxy-
cyclopropenon

QS

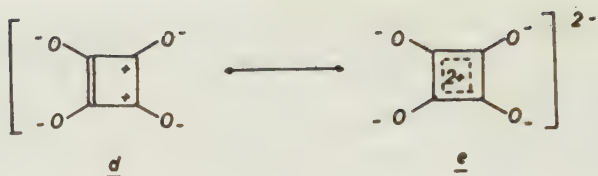
Croconsäure

Rhodizonsäure

allgemeine Formel $C_nO_n^{2-}$ aufweisen ^{5,6}). (Das Dihydroxycyclopropenon konnte bisher noch nicht präparativ dargestellt werden).

Interessant ist, daß bei der Fragmentierung unter Elektronenbeschuß im Massenspektrometer die niederen Glieder dieser Reihe aus den höheren Gliedern unter CO-Abspaltung und Ringverengung hervorgehen ⁷). Das zeigt, daß diese Fragmente durch die Resonanzstabilisierung energetisch gegenüber den entsprechenden offenkettigen Verbindungen bevorzugt sind.

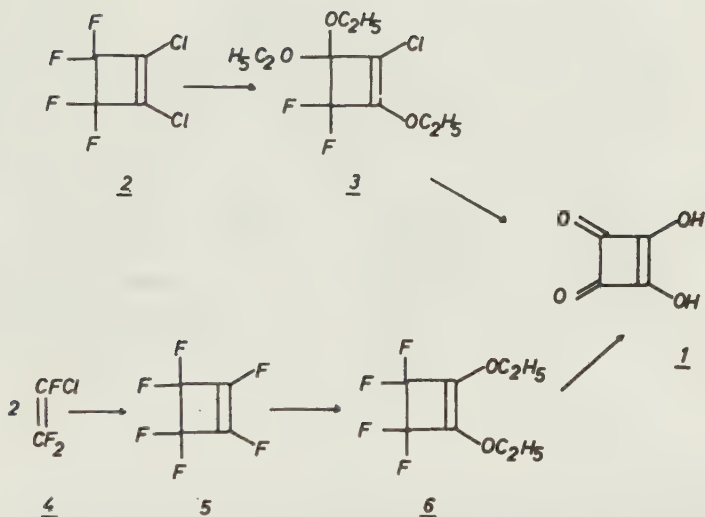
Nachdem in neuester Zeit auch Kondensationsprodukte der QS mit nucleophilen Verbindungen bekannt geworden sind, haben Sprenger und Ziegenbein weitere Grenzformeln des Squarat-Dianions in Betracht gezogen, die unter Beteiligung von Carbeniumionen an der Mesomerie teilhaben ⁸). Diese Grenzformeln d und e bringen sowohl die Aromatizität als auch das elektrophile Verhalten der QS zum Ausdruck. In den Cyclobuten-diyliumtetrolat-Grenzstrukturen liegt der Vierring zweifach positiv geladen vor und ist nach Hückel als Aromat aufzufassen (nach der Hückelschen Regel ($4n + 2$) ist hier $n = 0$).



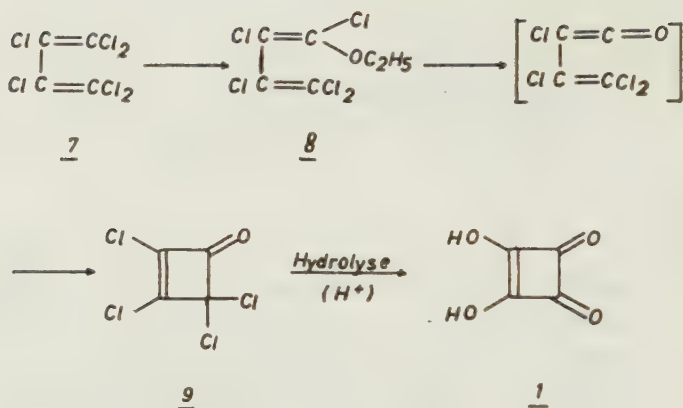
Ähnliche Bindungs- und Ladungsverhältnisse liegen bei den Anionen starker anorganischer Säuren vor. Durch Grenzstrukturen mit z.T. mehrfach positiv geladenem Zentralion läßt sich auch z.B. die Gleichartigkeit der Sauerstoffatome im Sulfat-, Phosphat- oder Perchloration erklären.

2.0 Darstellung der QS

Die ersten Synthesen der QS wurden von S. Cohen und Mitarbeitern durch wäßrige Hydrolyse von 1-Chlor-3.3-difluor-2.4.4-triäthoxy-cyclobuten (3) sowie durch wäßrige oder saure Hydrolyse von 1.2-Diäthoxy-tetrafluor-1-cyclobuten (6) ausgeführt ¹⁾. Während 3 leicht aus dem handelsüblichen 1.2-Dichlor-tetrafluor-1-cyclobuten (2) zugänglich ist, geht man bei der Darstellung von 6 vom Chlortrifluoräthylen (4) aus, das bei der Dechlorierung mit Zink zum Perfluorcyclobuten (5) dimerisiert. Dieses wird dann in 1.2-Diäthoxy-tetrafluor-1-cyclobuten (6) übergeführt und mit starker Säure hydrolysiert ^{6,9)}. Eine fast quantitative Ausbeute erzielten die genannten Autoren durch Hydrolyse von 6 mit 50 %-iger Schwefelsäure bei 100° C.

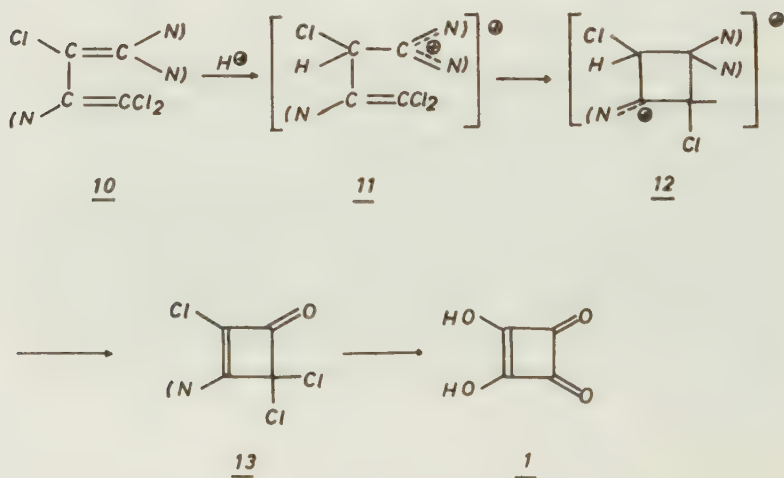


Auch aus anderen perhalogenierten oder auch alkoxylierten Cyclobutenen kann die QS synthetisiert werden. So liefert die saure Hydrolyse von Perchlorcyclobutenon (9) in hoher Ausbeute Quadratsäure. Diese Synthese ist auch technisch interessant, da 9 aus dem als unerwünschtes Nebenprodukt bei der industriellen Erzeugung perchlorierter Kohlenwasserstoffe anfallenden Hexachlorbutadien (7) hergestellt werden kann. Ein endständiges Cl-Atom läßt sich nucleophil substituieren und das so entstandene 1-Äthoxy-pentachlor-1,3-butanadien (8) kann thermisch-katalytisch unter Abspaltung von



Äthylchlorid zu 9 cyclisiert werden.

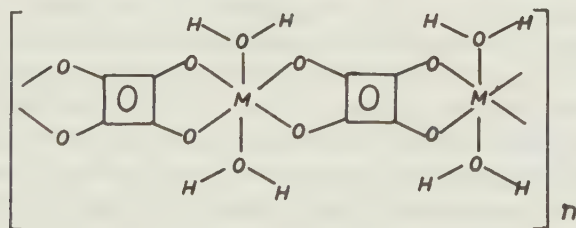
Aus Trichlor-trimorpholinobutadien 10 läßt sich QS durch saure Hydrolyse über die Zwischenstufen 11 bis 13 herstellen⁹⁾.



—N) = Morpholino

3.0 Reaktionen und Derivate der QS

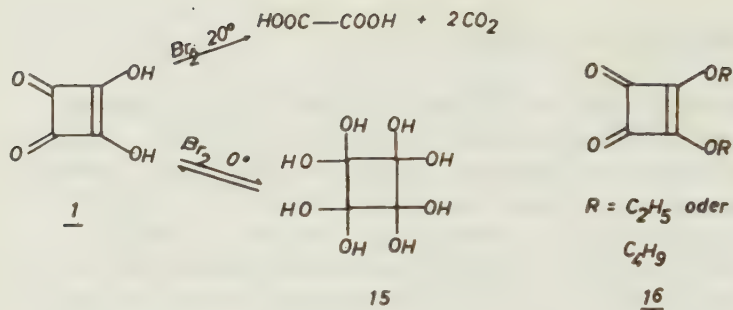
In den von R. West und Mitarbeitern untersuchten Komplexen der QS mit zwei- und dreiwertigen Metallionen liegt, ebenso wie in den bereits erwähnten Alkalisalzen der QS, das symmetrische quasiaromatische Dianion der QS vor ¹⁰⁾. Die Komplexbildung erfolgt mit zweiwertigen Kationen wie Mg^{++} , Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} und Zn^{++} sowie den dreiwertigen Kationen Al^{+++} , Fe^{+++} und Cr^{+++} . Die Komplexe der QS mit zweiwertigen Metallionen liegen als Dihydrate vor und besitzen eine polymere Struktur 14, in der alle Sauerstoffatome des Squarations mit den Kationen koordiniert sind.



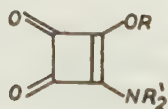
14

Die Struktur der Komplexe mit dreiwertigen Kationen [Summenformel $MC_4O_4(OH)(H_2O)_2$] ist noch nicht geklärt.

Bei der Oxidation von QS mit HNO_3 oder Br_2 bei $0^\circ C$ bleibt der Vierring erhalten und das Octahydroxycyclobutan 15 entsteht. Nimmt man jedoch die Reaktion bei 20° vor, so wird der Ring zerstört und oxidativ zu Oxalsäure und CO_2 abgebaut.

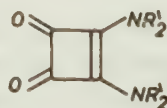


Wird QS mit einem Überschuß von Äthanol oder Butanol erhitzt, so entstehen die entsprechenden Diester 16 der QS ^{9,11}). Mit Methanol erfolgt die Veresterung nur bis zu einem Gleichgewicht, in dem hauptsächlich der Monoester vorliegt. Der Dimethylester läßt sich aber durch Behandeln von QS mit Diazomethan oder aus dem Silbersalz der QS mit Methyljodid darstellen ¹¹). Er wird bereits an feuchter Luft stufenweise hydrolysiert, während der Diäthyl- und der Dibutylester wesentlich hydrolysebeständiger sind. Mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen werden aus den Diestern beim Umsatz im Molverhältnis 1:1 die Esteramide 17, beim Molverhältnis von 1:2 die QS-1.2-bisamide 18 erhalten.



$\text{R} = \text{Alkyl}$

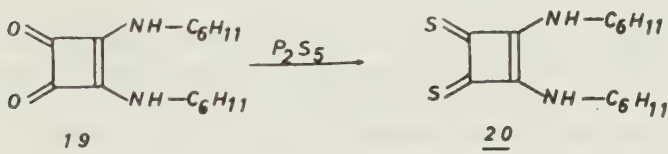
17



$\text{R}' = \text{H, Alkyl oder Aryl}$

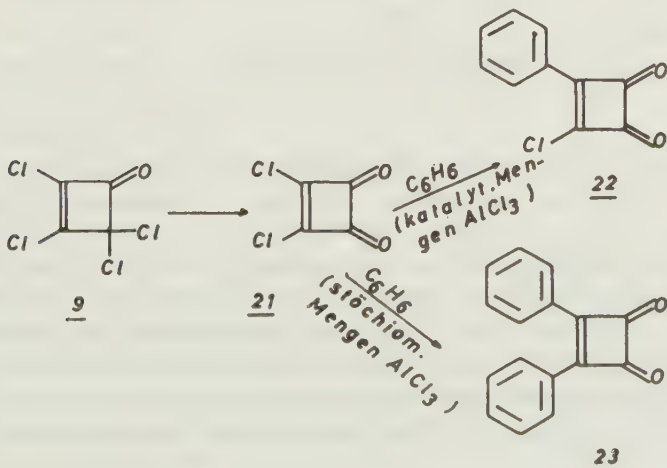
18

Setzt man QS-1.2-bisamide mit Phosphorpentasulfid um, so erhält man die entsprechenden Thio-Analoga, so z.B. aus



QS-1.2-bis-cyclohexylamid 19 das Bis(cyclohexylamino)-cyclobuten-dithion 20 ("Dithionquadratsäure-1.2-bis-cyclohexylamid"). ⁹⁾

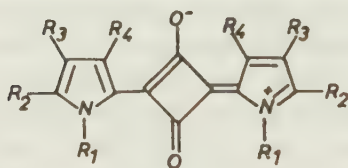
Bei der Reaktion von Perchlorcyclobutenon 9 mit Oleum oder SO_3 (B_2O_3 oder $SbCl_5$ als Katalysator) entsteht Dichlorcyclobutendion (21), das als Säure-dichlorid der QS aufzufassen ist ⁹⁾. Es wird wie ein typisches Säurechlorid leicht hydrolysiert und reagiert mit Alkoholen zu QS-Estern. Mit Friedel-Crafts-Katalysatoren lassen sich aus 21 die bereits längere Zeit bekannten Phenyl-Derivate 22 und 23 des Cyclobutendions ^{12,13)}



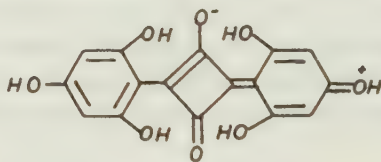
erhalten. Ausgehend vom Perfluorcyclobuten oder 1.2-Dichlor-tetrafluorcyclobuten-1 stellten W. Broser und M. Seekamp in p-Stellung substituierte Phenyloge der QS her ¹⁴⁾.

Ähnlich reaktionsfähig wie das Dichlorcyclobutendion (21) ist das QS-diacetat, das durch Erhitzen von QS mit Acetanhydrid unter quantitativem Abdestillieren der entstehenden Essigsäure und des überschüssigen Acetanhydrids erhalten werden kann. ¹⁵⁾

Bei der Kondensation von QS mit Pyrrolderivaten in Essigsäure erhielten Treibs und Jacob rotviolette Cyclotrimethinfarbstoffe 24, bei denen die QS in 1.3-Stellung substituiert ist ^{15,16)}. Auch mit Indolen und besonders aktiven Phenolen (z.B. Phloroglucin) wurden analoge 1.3-disubstituierte Quadratsäure-Derivate erhalten, so z.B. 25.

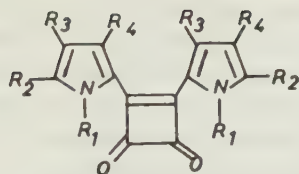


24

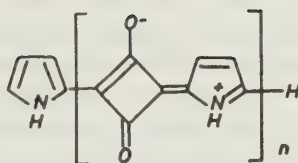


25

Werden dagegen als Ausgangsverbindungen die Quadratsäure-ester oder das QS-diacetat verwendet, so entstehen die zu 24 isomeren 1.2-Dipyrrolyl-cyclobutendione 26. Allgemein muß das zur Kondensation mit QS eingesetzte Pyrrolderivat in 2-Stellung unsubstituiert und in 5-Stellung substituiert sein. Sind die 2- und 5-Stellung besetzt, so tritt keine Reaktion ein. Mit Pyrrol selbst werden dagegen Gemische leicht veränderlicher blauer bis blaugrüner Farbstoffe erhalten, die nach Treibs und Jacob eine Polymerstruktur (27) besitzen. ¹⁵⁾

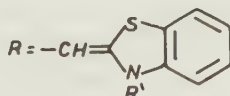


26

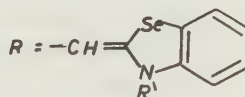


27

Tieffarbige 1.2-Derivate des Cyclobutendions (z.B. 28 und 29) bilden sich dagegen bei der Reaktion von N-Äthyl-2- oder -4-methyl-substituierten Pyridiniumsalzen bzw. N-Äthyl-2-methylbenzthiazolium- und benzselenzazolium-Salzen mit QS-Estern ⁹⁾.



28



29

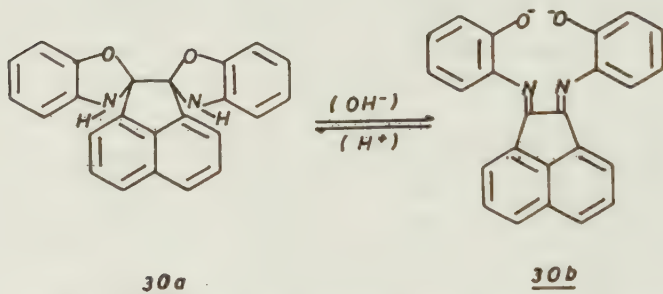
Ganz allgemein führt also die Kondensation von stark nucleophilen Verbindungen zu 1.3-disubstituierten Derivaten der QS, mit den Quadratsäureestern dagegen zu substituierten 1.2-Cyclobutendionen.

4.0 Aufgabenstellung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden cyclische 1.2-Dione mit 2-Aminophenol umgesetzt, um zu Kondensationsprodukten zu gelangen, deren Bibenzoxazolinyll-Form in einem pH-abhängigen Gleichgewicht mit der tautomeren Hydroxyanil-Form steht ¹⁷⁾. Dieses Bibenzoxazolinyll/Hydroxyanil-System aus cyclischen 1.2-Dionen war besonders im Hinblick auf die chelatbildenden

Eigenschaften interessant, da im Gegensatz zu dem von E. Bayer und Mitarbeitern dargestellten chelatbildenden Bibenzoxazolinyll-(2.2')/Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)-System 18,19,20) mit den entsprechenden Kondensationsprodukten aus substituiertem Glyoxal und 2-Aminophenol keine Chelate erhältlich waren. Großräumige Substituenten verhindern nach E. Bayer bei diesen Verbindungen die Anordnung der chelatbildenden Gruppen in einer Ebene. 21)

Durch den Ringschluß konnten wir diese sterische Hinderung vermeiden und zu Chelatbildnern wie z.B. dem 2.2'-Naphthylen-bibenzoxazolinyll-(2.2') (30a) gelangen 22). Als cyclisches



1.2-Dion wurde auch die Quadratsäure als Ausgangsverbindung eingesetzt, da der kleine Ring der QS die für eine Chelatbildung erforderliche Ausrichtung der Donatorgruppen des zu erwartenden Bibenzoxazolinyll/Hydroxyanil-Systems in einer Ebene besonders leicht ermöglichen sollte.

Bei der Kondensation der QS mit 2-Aminophenol wurde auch ein gelbes Bikondensationsprodukt erhalten, jedoch wichen dessen Eigenschaften erheblich von denen des 2.2'-[Naphthylen-(1.8)]-bibenzoxazolinylls-(2.2') (30a) ab. Während 30a in Alkoholen und Aceton leicht löslich ist und bei 172-173° schmilzt, zeigte sich das Kondensationsprodukt aus QS und 2-Aminophenol in

diesen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und war bei 350° noch nicht geschmolzen. Diese stark abweichenden Eigenschaften konnten auch durch eine Bibenzoxazolinyl-Struktur mit (im IR-Spektrum nachweisbaren) Wasserstoffbrückenbindungen nicht erklärt werden, da das gegenüber 30a wesentlich kleinere Molekül des Kondensationsproduktes mit QS mit den zusätzlichen OH-Gruppen auch trotz starker intramolekularer Wasserstoffbrücken in Alkoholen oder Aceton löslich sein sollte.

Die Strukturaufklärung bereitete zunächst Schwierigkeiten, da das QS-Bikondensationsprodukt für die Aufnahme eines NMR-Spektrums zu schwerlöslich war und das IR-Spektrum durch das Fehlen einer C=O-Absorption eigentlich für eine Bibenzoxazolinyl-Struktur (bzw. für die entsprechende offenkettige Schiffsche Base) sprach.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur dieser neuartigen Verbindung aufgeklärt und das Bikondensationsprodukt als Glied einer neuen Klasse intramolekularer Salze, die das 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat-System enthalten, erkannt. Es sollten weitere Glieder dieser betainartigen Substanzklasse synthetisiert und ihre Eigenschaften charakterisiert werden. Darüber hinaus sollte versucht werden, den Reaktionsablauf zu verfolgen und nach Möglichkeit durch Isolierung und Untersuchung von Zwischenverbindungen zu deuten. Dies erschien von besonderem Interesse, da aus den QS-Diestern und Aminen andererseits 1.2-disubstituierte Cyclobutendione (QS-1.2-bisamide) entstehen. ^{9,11)}

Die Chelatbildungstendenz von aromatisch substituierten 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolaten mit Donatorgruppen in ortho-Stellung zum Vierringsystem sollte geprüft und einige Chelate dargestellt und untersucht werden. Weiterhin sollten 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate nichtaromatischer Amine synthetisiert und versucht werden, auch die unsubstituierte Stammsubstanz dieser Verbindungsklasse, das 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat zu erhalten.

Es war ebenfalls geplant, eine Reihe von Polykondensaten darzustellen und zu untersuchen, die durch Umsatz von bifunktionellen Aminen mit QS zugänglich sein sollten. Besondere Beachtung wurde dabei den aus aliphatischen Diaminen und QS zu erwartenden Polykondensaten geschenkt, da sie als eine neuartige Polyamidgruppe durch das stark polare mesomere Vierringsystem ein interessantes Gegenstück zu den Nylon-Polyamiden darstellen sollten.

Von Interesse war auch die Frage, ob durch Mischpolykondensation von Squaraten aliphatischer Diamine mit Nylonsalzen modifizierte Nylonpolyamide darstellbar sind. Durch den Einbau der stark polaren Cyclobuten-diyliumdiolat-Gruppen wurde eine günstige Beeinflussung der Anfärbbarkeit und der elektrostatischen Eigenschaften der Polyamide erwartet.

Schließlich sollte die Thermostabilität der QS-1.3-polyamide untersucht und mit derjenigen aus QS-Diestern und den entsprechenden Diaminen herzustellenden isomeren QS-1.2-polyamiden verglichen werden.

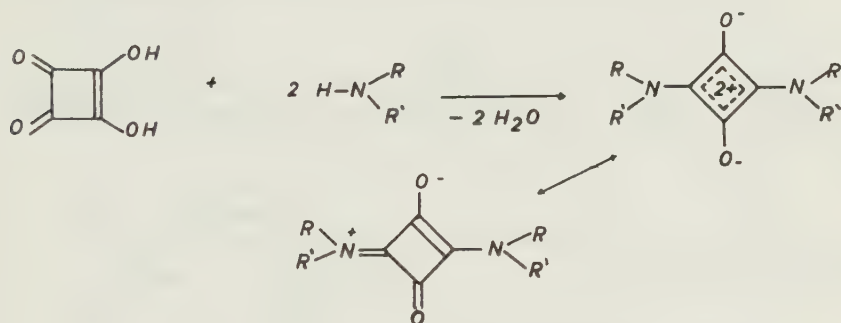
5.0 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate (QS-1.3-bisamide) aromatischer Amine

5.1 Darstellung der Quadratsäure-1.3-bisamide aromatischer Amine

Durch Umsatz von Quadratsäure (QS) mit primären oder sekundären aromatischen Aminen wurden erstmalig 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate (QS-1.3-bisamide) synthetisiert, die eine neuartige Klasse betainartiger Quadratsäurederivate darstellen.

Die Darstellung der QS-1.3-bisamide kann durch Kondensation

der QS mit den entsprechenden aromatischen Aminen in Alkoholen oder hochsiedenden aprotischen Lösungsmitteln erfolgen ²³⁾. Die Reaktion wird durch Protonen katalysiert und



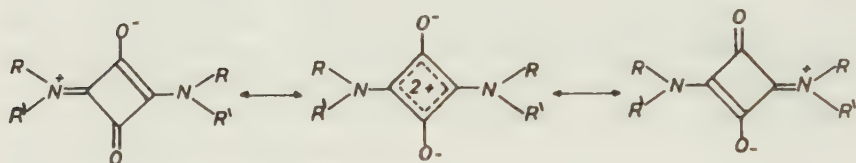
(R=H oder Alkyl; R'= Aryl)

verläuft in Alkoholen als Lösungsmittel in der Anwesenheit von geringen Mengen Schwefelsäure oder einem Überschuß an QS mit guten Ausbeuten ab (Tab. 1).

Im Hinblick auf die Reinheit der anfallenden Kondensationsprodukte und die Höhe der Ausbeute hat sich die Darstellung in Methanol mit einem ca. 20%igen Überschuß an QS besonders bewährt.

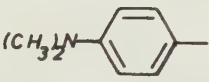
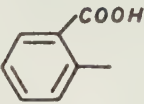
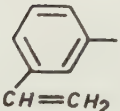
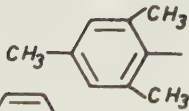
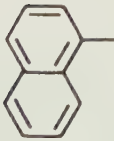
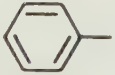
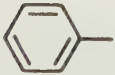
Auch in Dimethylformamid (DMF oder Dimethylsulfoxid (DMSO) läuft die Kondensation zu den QS-1.3-bisamiden glatt ab; hohe Ausbeuten werden erzielt, wenn das bei der Reaktion entstehende Wasser azeotrop entfernt wird. Auch in diesen Lösungsmitteln wird die Reaktion durch überschüssige QS stark beschleunigt. Aus den isolierbaren Zwischenstufen (Squarate und Salze der Monokondensationsprodukte) lassen sich in den genannten Lösungsmitteln, z.T. auch bereits durch trockenes Erhitzen, die 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate 31 bis 43 ebenfalls darstellen ^{23,24)}.

Tab. 1 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate primärer und sekundärer aromatischer Amine



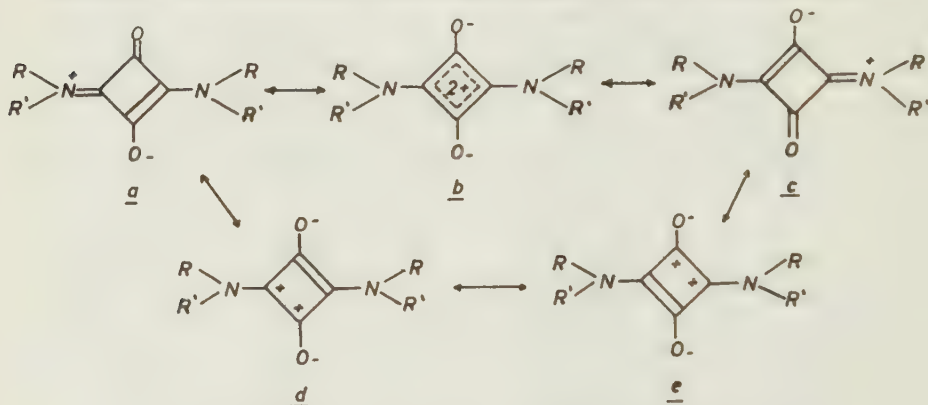
Nr.	R'	R	F (°C)	Ausb. (%)
31		H	> 350	74
32		H	> 350	77,5
33		H	> 350	a) 71 b) 94,5
34		H	279	76
35		H	> 350	79
36		H	> 350	82

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	R'	R	F (°C)	Ausb. (%)
37		H	> 350	85,5
38		H	339-340	94
39		H	> 350	69,5
40		H	> 350	46
41		H	343-344	88
42		CH ₃	199	92
43		C ₆ H ₅	389-390	64

5.2 Konstitution und allgemeine Eigenschaften der QS-1.3-bisamide

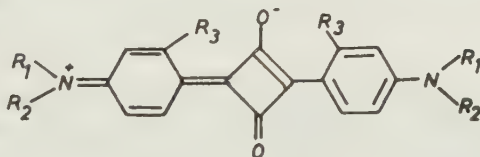
Die QS-1.3-bisamide stellen eine neue Klasse intramolekularer Salze dar, die sich vom 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat ableiten. Das mesomeriestabilisierte Cyclobuten-dyliumdiolat-System, das die Eigenschaften der QS-1.3-bisamide dominierend bestimmt, läßt sich durch die Grenzformeln a bis e beschreiben.



Auch die bereits erwähnten, von Treibs und Jacob dargestellten Cyclotrimethinfarbstoffe (s. Kap. 3) enthalten das obig formulierte mesomere System; jedoch ist bei diesen Verbindungen der quasiaromatische Vierring mit den aromatischen Substituenten durch C-C-Bindung, und nicht wie bei den hier dargestellten QS-1.3-bisamiden durch C-N-Bindung verknüpft.

Der Nachweis, daß die Reaktion bei den aus QS und primären oder sekundären aromatischen Aminen erhaltenen Bikondensationsprodukten nicht durch Substitution eines ortho- oder para-ständigen H-Atoms der Phenylkerne, sondern über die Aminogruppe erfolgt, war von entscheidender Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen. Das Problem erschien besonders dringend, als nach der Synthese der ersten

QS-1.3-bisamide im Rahmen dieser Arbeit Sprenger und Ziegenbein über die Kondensationsprodukte von QS mit tertiären aromatischen Aminen berichteten ²⁵⁾, bei denen die Reaktion in Analogie zu den von Treibs und Jacob dargestellten Cyclo-trimethinfarbstoffen über die Addition des QS-Systems an elektronenreiche C-Atome des aromatischen Ringes und anschließende Kondensation erfolgt (44).

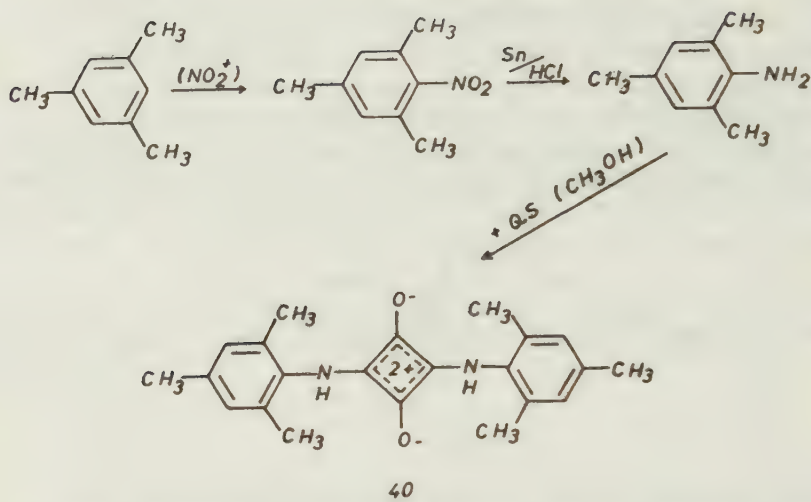


44

Diese Substanzen sind als Verbindungen mit p-chinoiden Grenzstrukturen intensiv blau bis grün gefärbt. (Strukturell ähnliche, ebenfalls intensiv gefärbte Kondensationsprodukte erhielten die genannten Autoren auch bei der Kondensation von Azulenen mit QS) ²⁶⁾.

Eine Konstitutionsaufklärung der QS-1.3-bisamide durch NMR-spektroskopische Messungen war zunächst nicht möglich, weil sich die bis zu diesem Zeitpunkt erhaltenen Substanzen als zu schwerlöslich erwiesen. Deshalb wurde versucht, ein Bikondensationsprodukt aus einem 2.4.6 -trisubstituierten aromatischen Amin zu erhalten, bei dem durch die Substituenten eine Kondensation in o- oder p-Stellung am Kern ausgeschlossen war.

Aus Mesitylen wurde über das 2-Nitro-mesitylen ²⁷⁾ durch Reduktion mit Sn/HCl das 2.4.6-Trimethylanilin dargestellt ²⁸⁾ und mit QS in Methanol kondensiert. In 46 %iger Ausbeute konnte das 1.3-Bis[2.4.6 -trimethylphenyl-(1-amino)-cyclobuten-diyliumdiolat (40) erhalten werden, womit die Kondens-



sation über die NH_2 -Gruppen bewiesen war.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die besser löslichen N-alkylierten QS-1.3-bisamide 42 und 43 sowie die Vinylverbindung 39 synthetisiert, die ebenfalls in DMF und DMSO eine etwas größere Löslichkeit zeigt. Anhand dieser Verbindungen konnte die Konstitution der Bikondensationsprodukte aus QS und primären bzw. sekundären aromatischen Aminen als disubstituierte 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate auch durch NMR-spektroskopische Messungen bewiesen werden (s. 5.6).

Die QS-1.3-bisamide 31 - 41 stellen gelbe bis orangegelbe, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindungen dar, die sehr hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte aufweisen (Tab. 1). (Verb. 34 ist als Ausnahme braun gefärbt. Die Farbvertiefung ist hier vermutlich auf die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken zurückzuführen, die zwischen der NH -Gruppe und der ortho-ständigen Nitrogruppe ausgebildet werden. Für das Vorliegen von Wasserstoff-

brücken bei 34 spricht auch der - verglichen mit den m- und p- Isomeren 35 bzw. 36 - vergleichsweise niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindung).

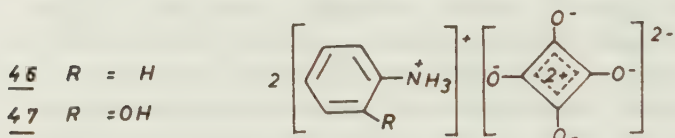
Die aus sekundären aromatischen Aminen erhaltenen Verbindungen 42 und 43 sind besser löslich, 42 hat den mit Abstand niedrigsten Schmelzpunkt. Alle QS-1.3-bisamide lassen sich gut aus DMF oder DMSO umkristallisieren und sind leicht analysenrein zu erhalten.

Die stark polarisierten CO-Gruppen des quasiaromatischen Vierringsystems konnten nicht mit Carbonylreagentien zur Reaktion gebracht werden. In wäßrigen oder alkoholischen Alkalilösungen sind QS-1.3-bisamide, die hydrophile Substituenten am aromatischen Kern besitzen, gut löslich, diejenigen mit hydrophoben Substituenten mäßig löslich. Die alkalischen Lösungen zeigen meist eine orange bis rötliche Färbung, bei QS-1.3-bisamiden mit Substituenten II. Ordnung in ortho- oder para-Stellung wurde dagegen im alkalischen Medium eine intensive Farbvertiefung nach blau bis violett beobachtet (s. 6.2).

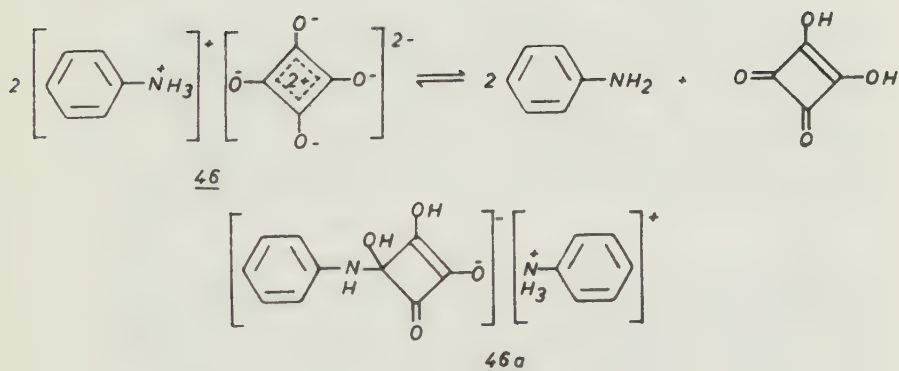
Die 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate sind gegen die Einwirkung starker Säuren erstaunlich stabil. So wird z.B. beim Erhitzen mit konz. wäßriger Salzsäure im allgemeinen keine merkliche Hydrolyse beobachtet. In kalter konz. Schwefelsäure sind die QS-1.3-bisamide unzersetzt löslich und lassen sich durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser wieder ausfällen. Diese bemerkenswerte Beständigkeit der gegen saure Hydrolyse meist recht anfälligen C-N-Bindungen kann durch Beteiligung der Grenzstrukturen a und c am Gesamtzustand der 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate erklärt werden. Durch die positiven Partialladungen auf den N-Atomen wird eine Protonierung durch Säuren (und damit auch die saure Hydrolyse) erschwert.

5.3 Salze der QS mit aromatischen Aminen (Squarate)

Die QS bildet als starke Säure mit aromatischen Aminen Salze (Squarate oder Quadratate genannt), die bei vorsichtiger Trocknung als farblose, wasserlösliche Substanzen isoliert werden können; bei der Umkristallisation aber bereits mehr oder weniger stark kondensieren. Durch isothermes Umkristallisieren aus Wasser bei ca. 20° gelang es jedoch, die Squarate 46 und 47 analysenrein darzustellen.



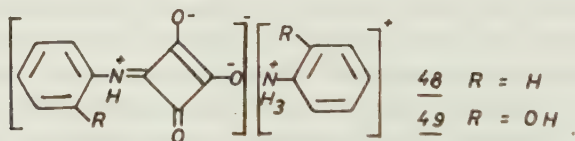
Die Squarate aromatischer Amine kondensieren wesentlich leichter als diejenigen nichtaromatischer Amine, was mit der unterschiedlichen Basizität der Amine zusammenzuhängen scheint (vgl. 9.1). Bei der Salzbildung von QS mit nichtaromatischen Aminen (pK-Werte 3 bis 5) werden die Protonen der QS offenbar so stark an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs gebunden, daß das QS-dianion als quasiaromatisches Cyclobuten-dyliumtetrolat-System ähnlich stark wie in den Alkalisquaraten stabilisiert ist. Mit den schwächer basischen aromatischen Aminen (pK-Werte 8 bis 12) entstehen dagegen wesentlich stärker dissoziierte Salze, bei denen sich der im Gleichgewicht befindliche nichtprotonierte Amin-Anteil durch das freie Elektronenpaar des N-Atoms leicht die Quadratsäuremolekel nucleophil angreifen kann:



Die Salze der Additionsverbindungen mit monofunktionellen aromatischen Aminen (z.B. 46a) konnten bisher nicht rein isoliert werden; offensichtlich gehen sie sehr leicht in die Salze der Monokondensationsprodukte über (vgl. 5.4). Es liegen jedoch experimentelle und IR-spektroskopische Anzeichen dafür vor, daß die Squarate aromatischer Amine (und besonders diejenigen bifunktioneller aromatischer Amine) bei längerem Aufbewahren oder bei der Trocknung allmählich in die Additionsverbindungen übergehen. Je nach Herstellungsbedingungen oder Aufbewahrungszeit zeigen die Squarate nämlich eine verschieden große Löslichkeit in Wasser und auch bei scharfer Trocknung tritt im IR-Spektrum noch eine schwache oder mittelstarke OH-Bande auf. Der Versuch, die Squarate monofunktioneller aromatischer Amine vollständig in die Additionsverbindungen zu überführen, gelang wegen der gleichzeitig einsetzenden Kondensation bisher nicht. Bei der Reaktion von o-Phenylendiamin mit QS konnte jedoch eine Substanz isoliert werden, die mit großer Wahrscheinlichkeit eine Additionsverbindung darstellt (vgl. 8.0)

5.4 Monokondensationsprodukte

Werden die QS und das betreffende aromatische Amin genau im molaren Verhältnis 1:2 eingesetzt und als Lösungsmittel Methanol oder Äthanol gewählt, so geht die Reaktion vorwiegend nur bis zur Stufe des Monokondensates, das auf Grund seiner noch stark sauren Reaktion mit dem zweiten Mol Amin ein Salz bildet. Diese Zwischenverbindungen sind nach vorsichtiger Trocknung (im Vakuum, Temp. 20-30°) relativ haltbar, unterliegen jedoch bei dem Versuch der Reindarstellung durch Umkristallisation bereits einer mehr oder minder starken Weiterkondensation zur Endstufe der entsprechenden QS-1.3-bisamide. Durch langsames Einengen wäßriger Lösungen im Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 20-30° konnten die Salze der Monokondensationsprodukte 48 und 49 analysenrein isoliert werden. (49 kristallisiert als Hydrat,



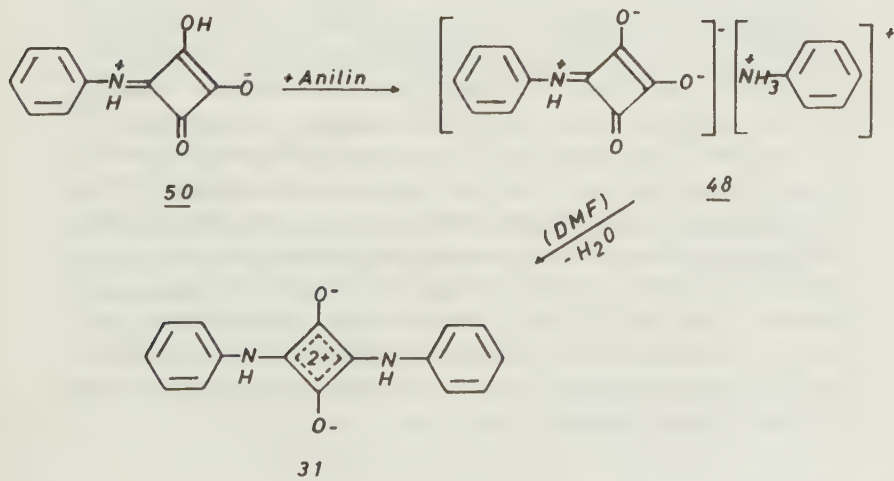
was auch NMR-spektroskopisch durch das Verhältnis der Aromatenprotonen zu den austauschbaren Protonen nachgewiesen werden konnte (vgl. 5.6).

Bei dem Versuch, die diesen Salzen zu Grunde liegenden freien Säuren durch Einsatz der Ausgangsverbindungen im molaren Verhältnis 1:1 zu erhalten, bildete sich in hoher Ausbeute (bezogen auf das Amin) bereits in Methanol oder Äthanol die Endstufe des entsprechenden QS-1.3-bisamids (s. auch 5.1). Obwohl beim Lösen der QS in Alkoholen das Gleichgewicht



vorliegt ¹¹⁾, ist die stark saure QS im Überschuß, so daß die protonenkatalysierte Kondensation schnell bis zum 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat erfolgt. Liegen die Ausgangsverbindungen dagegen im molaren Verhältnis 1:2 vor, so wird die sich im Gleichgewicht befindliche QS durch Salzbildung mit dem Amin vollständig abgefangen (die Lösung reagiert nur schwach sauer) und die Kondensation erfolgt langsam und vorwiegend nur bis zur Stufe des Monokondensationsproduktes.

Die Darstellung der freien, nicht salzartig gebundenen Zwischenverbindung 50 aus Anilin und QS gelang durch trockenes Erhitzen des 1:1-Squarates auf 180-220°. Das stark sauer reagierende 1:1-Squarat des Anilins fällt beim Eindampfen einer äquimolaren Lösung der beiden Komponenten in Form farbloser, glänzender Kristalle aus und geht beim trockenen Erhitzen unter Wasserabspaltung fast quantitativ in das ebenfalls sauer reagierende Monokondensat 50 über. Mit Anilin bildet Verb. 50 in alkoholischer Lösung das Salz 48, welches durch Erhitzen in DMF unter Einengen der Lösung



und azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers zum 1.3-Bis-(phenylamino)-cyclobuten-dyliumdiolat (31) kondensiert. Damit ist die Struktur von 48 als salzartiger Verbindung des Monokondensationsproduktes experimentell bestätigt und gleichzeitig eine für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs wichtige Zwischenstufe identifiziert.

5.5 IR-Spektren

Die IR-Spektren der substituierten, hochsymmetrischen 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate sind meist bandenärmer als die der weniger symmetrischen isomeren 1.2-Bisaminocyclobutendion-Derivate (vgl. Abb. 1 und Abb. 2). Die NH-Valenzschwingung der aus primären aromatischen Aminen erhaltenen QS-1.3-bisamide erscheint bei $3100-3300\text{ cm}^{-1}$. Die genaue Lage ist in den meisten Fällen nicht angebbar, weil die NH-Absorption in mehrere, dicht nebeneinanderliegende Einzelbanden aufgespalten ist (Abb. 1). Eine ähnliche Aufspaltung der NH-Absorption wird bei den Hydrochloriden von Aminen beobachtet ²⁹⁾. Nur bei Verb. 32 und 34 tritt eine der Einzelbanden scharf und intensiv hervor (bei 3290 bzw. 3230 cm^{-1}). Bei 32 und 33, die OH-Gruppen an den Phenylkernen aufweisen, erscheint im Bereich der OH- und NH-Absorption außerdem starke und breite Banden, die sich bis ca. 2600 cm^{-1} erstrecken und auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein dürften. Auch die Ausgangsverbindungen 2- bzw. 4-Aminophenol weisen bereits ähnliche, für Wasserstoffbrückenbindungen charakteristische Absorptionsbanden auf. Auch 38 (ortho-ständige Carboxylgruppe am Phenylkern) weist zwischen 3200 und 2700 cm^{-1} starke OH-Chelationsbanden auf. Bei den aus sekundären Aminen erhaltenen QS-1.3-bisamiden tritt in Übereinstimmung mit der Struktur zwischen 3100 und 3300 cm^{-1} keine Absorption auf (vgl. Abb. 3).

Wichtig für den Strukturbeweis ist ferner die IR-Absorption im Bereich der Vierring-C=O-Valenzschwingungen. Diese treten bei den entsprechenden QS-1.2-bisamiden bei 1770-1840 und 1680-1730 cm^{-1} auf. Bei den QS-1.3-bisamiden fehlen dagegen beide Banden, was in der betainartigen Struktur des mesomeren Cyclobuten-diyliumdiolat-Systems seine Erklärung findet. Auf Grund des aromatischen Charakters des Vierrings tritt auch die bei 1.2-disubstituierten Cyclobutendionen zu beobachtende Absorption der C=C-Doppelbindung nicht mehr auf. Stattdessen erscheinen im Bereich von 1500-1650 cm^{-1} starke und breite Absorptionsbanden, die als "Aromatenschwingungen" des Cyclobuten-diyliumdiolatsystems aufzufassen sind und als für dieses System charakteristische Absorptionen bei allen Verbindungen, in denen diese quasiaromatische Vierring-Gruppe enthalten ist, beobachtet wurde ^{15,16,22,23}). Eine mesomeriestabilisierte Gruppe, deren Elektronenstruktur eine formale Ähnlichkeit mit dem Cyclobuten-diyliumdiolat-System hat, ist das Carboxylat-Anion, das ebenfalls in der Nähe von 1600 cm^{-1} (1550-1610 cm^{-1}) absorbiert ^{29,30}).

Weitere starke Aromatenschwingungen, die sich hauptsächlich zwischen 1350 und 1550 cm^{-1} erstrecken, sind auf die Absorption der Phenylkerne zurückzuführen und fehlen dementsprechend in den Spektren der QS-1.3-bisamide nichtaromatischer Amine.

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen, Modell 257, (und Modell 237) aufgenommen.



Abb. 1 IR-Spektrum des
1,3-Bis-(phenylamino)-cyclo-
buten-diyliumdiolats (31)

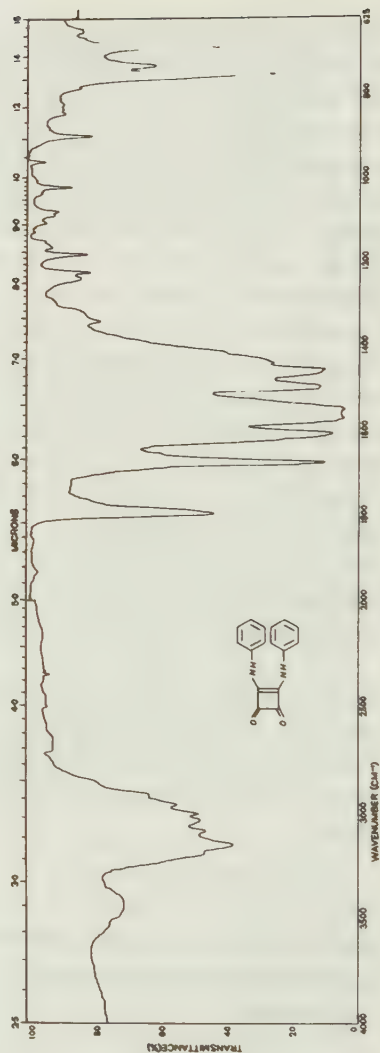


Abb. 2 IR-Spektrum des
1,2-Bis-(phenylamino)-
cyclobutendions (31a)

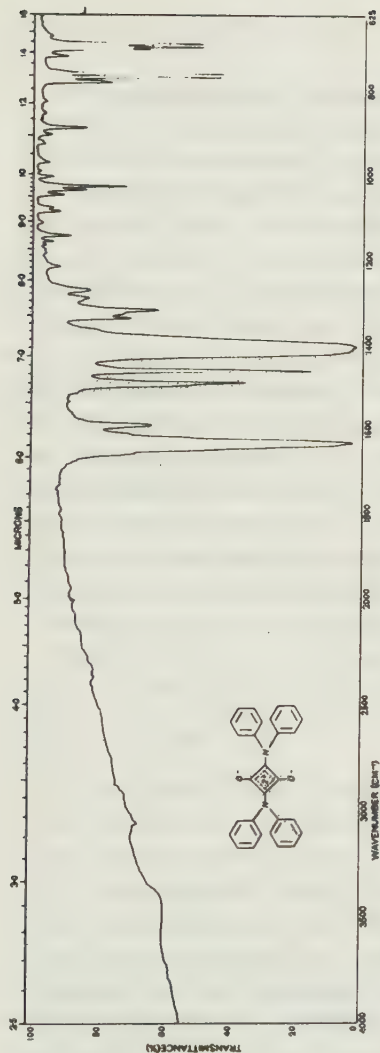


Abb. 3 IR-Spektrum des
1,3-Bis-(N,N-diphenylamino)-
cyclobuten-dyliumdiolats (43)

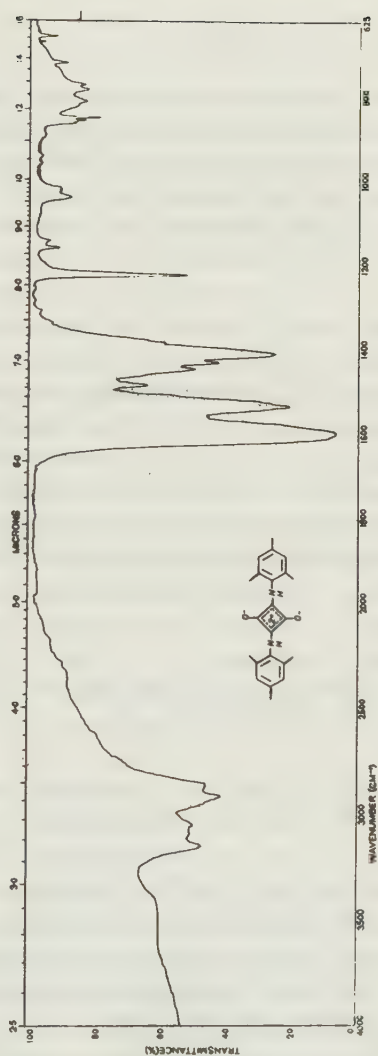


Abb. 4 IR-Spektrum des
1,3-Bis-[2,4,6-trimethyl-
phenyl-(1-amino)]-cyclo-
buten-dyliumdiolats (40)

5.6 NMR-Spektren

Die Aufnahme von NMR-Spektren aromatisch substituierter 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate beschränkte sich auf die Verbindungen 39, 42 und 43, weil alle anderen Substanzen eine zu geringe Löslichkeit in den in Frage kommenden Lösungsmitteln (DMF oder DMSO) aufwiesen.

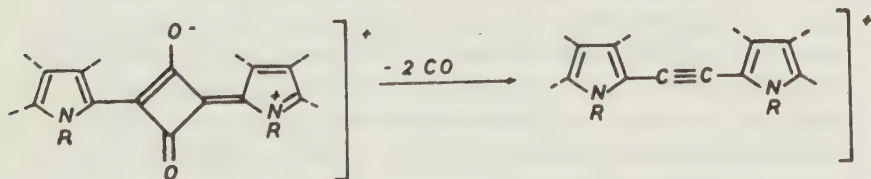
Bei 42 ergab sich aus den Signalintensitäten ein Verhältnis von N-Methylprotonen zu aromatischen Protonen wie 6:10. Dadurch wird eine Substitution an den Phenylkernen unter Ausbildung einer C-C-Bindung mit dem Vierringsystem ausgeschlossen, da sonst das entsprechende Protonenverhältnis 6:8 betragen müßte. Auch bei 39 und 43 stimmt das NMR-Spektrum mit der Struktur als an den N-Atomen substituierte 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate überein. Bei 39 tritt das für Vinylgruppen typische ABX-Spektrum auf mit Signalen bei $\delta = 5,34$ (2H = cis-ständige Methylenprotonen der Vinylgruppen, $J = 11$ bzw. 1,5 Hz), $\delta = 5,87$ (2H = transständige Methylenprotonen der Vinylgruppe, $J = 17$ bzw. 1,5 Hz) $\delta = 6,79$ (2H = α -ständige H-Atome der Vinylgruppen, $J = 17$ bzw. 11 Hz) und $\delta = 6,95 - 7,9$ (8H = Aromatenprotonen).

Auch bei den NMR-spektroskopisch untersuchten Squaraten 46 und 47 sowie dem Monokondensationsprodukt 48 stimmt das Verhältnis der Aromatenprotonen zu den austauschbaren Protonen mit den sich aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. 5.5) und chemischen Reaktionen (vgl. 5.4) ergebenden Strukturen überein. Eine Aussage darüber, ob die Squarate 46 und 47 und das Monokondensationsprodukt 48 unter den Bedingungen der NMR-Spektrenaufnahme bereits teilweise in die entsprechenden Additionsverbindungen (z.B. 46a) übergehen (vgl. Reaktionsschema unter 5.9) konnte nicht getroffen werden, da auch in diesen Verbindungen die gleiche Anzahl schnell austauschbarer Protonen vorliegt.

5.7 Massenspektren

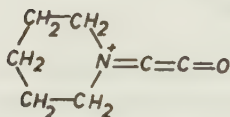
In den Massenspektren aller untersuchten QS-1.3-bisamide (Tab. 2) tritt der Massenpeak der theoretisch zu erwartenden Molekularionen auf. Die Intensität dieses Peaks übertrifft die aller Fragment-Peaks bei weitem. Zur Aufklärung der Fragmentierungsmechanismen wurden von den Verbindungen 31, 39, 43 und 68 auch Massenspektren mit dem AEI MS 9-Massenspektrometer aufgenommen. (Die Aufnahme aller anderen Spektren erfolgte mit dem Varian M 66-Gerät).

Bei den von Jacob untersuchten Pyrrol-QS-Farbstoffen ³¹⁾ ist das Auftreten von (m-56)-Bruchstücken charakteristisch, die in einer relativ hohen Intensität (18-76 % des Basispeaks) auftreten und durch die Abspaltung der beiden CO-Gruppen des ungesättigten Vierrings erklärt werden. Durch das Auftreten metastabiler Peaks konnte gezeigt werden, daß diese Abspaltung in einem Schritt erfolgt:

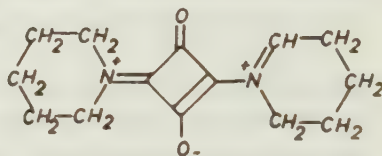


Auch in den Massenspektren aller untersuchten QS-1.3-bisamide treten (m-56)-Peaks auf (Tab. 2), jedoch in wesentlich geringerer Intensität als in den Pyrrol-QS-Farbstoffen. Dabei hängt die Intensität dieses Peaks entscheidend davon ab, ob es sich um ein aromatisch oder nichtaromatisch substituiertes 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat handelt. Das gilt auch für andere Fragmente, die auf den Zerfall des quasiaromatischen Vierrings zurückzuführen sind, so z.B. für die (m-28)-, (m-29)-, (m-57) und m/2-Peaks.

Bei dem nichtaromatisch substituierten QS-1.3-bisamid 68 (s. 9.1) tritt die stärkste Fragmentierung auf. Der intensivste Fragmentpeak ist der $m/2$ -Peak, welcher durch Spaltung des Molekularions in zwei gleiche Bruchstücke 51 entsteht. Weiterhin erscheint ein starker $(m-1)$ -Peak, der auf das Fragment 52 zurückzuführen ist. Eine analoge Fragmentierung durch H-Abspaltung in α -Stellung zum N-Atom wird



51



52

im Massenspektrum des Piperidins beobachtet ³²⁾, ebenso ein durch CH_3 -Abspaltung entstehender $(m-15)$ -Peak, der gleichfalls bei 68 auftritt. Das $(m-29)$ -Bruchstück kann dagegen sowohl (in Analogie zum im Spektrum des Piperidins erscheinenden Fragment) durch C_2H_5 -Abspaltung als auch durch CO-Abspaltung aus dem $(m-1)$ -Bruchstück entstanden sein. (Eine Entscheidung könnte die Aufnahme mit einem hochauflösenden Massenspektrometer bringen.)

Für das bei 68 ebenfalls in relativ starker Intensität erscheinende $(m-56)$ -Bruchstück konnte durch das Auftreten des metastabilen Peaks nachgewiesen werden, daß hier wie bei den Pyrrol-QS-Farbstoffen die Abspaltung der beiden CO-Gruppen in einem Schritt erfolgt.

Auch bei 31 tritt der $m/2$ -Peak als stärkster Fragmentpeak auf. Die Bildung dieses Bruchstückes konnte aus dem Molekularion durch das Auftreten des metastabilen Peaks nachgewiesen werden, ebenso für das $(m-160)$ -Fragment die Entstehung

Tab. 2 Intensität der für die QS-1.3-bisamide charakteristischen Fragmentpeaks (in Prozent bezogen auf den Molekularionenpeak m = 100 %).

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Verb. m-1	m-15	m-28	m-29	m-43	m-45	m-56	m-57	{ 3,4,5,7,8	
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%);	(%)	(%)	(%)	
<u>68</u>	19,5	2,4	1,0	6,4	3,4	--	15,1	2,4	28,3
<u>39</u>	0,5	--	2,5	4,2	--	3,6	5,4	--	12,1
<u>31</u>	10,8	--	1,0	1,9	--	1,4	1,6	1,7	6,2
<u>42</u>	1,1	0,4	0,4	1,1	1,1	--	0,9	0,4	3,9
<u>43</u>	2,6	--	--	1,3	--	1,7	1,0	--	2,3

Spalte (9) gibt die Summe der prozentualen Intensitäten der durch Zerfall des Vierrings entstandenen Bruchstücke an.

Herrn Dr. H.-J. Förster danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren.

aus dem m/2-Fragment durch CO-Abspaltung (m/2-28 Peak).

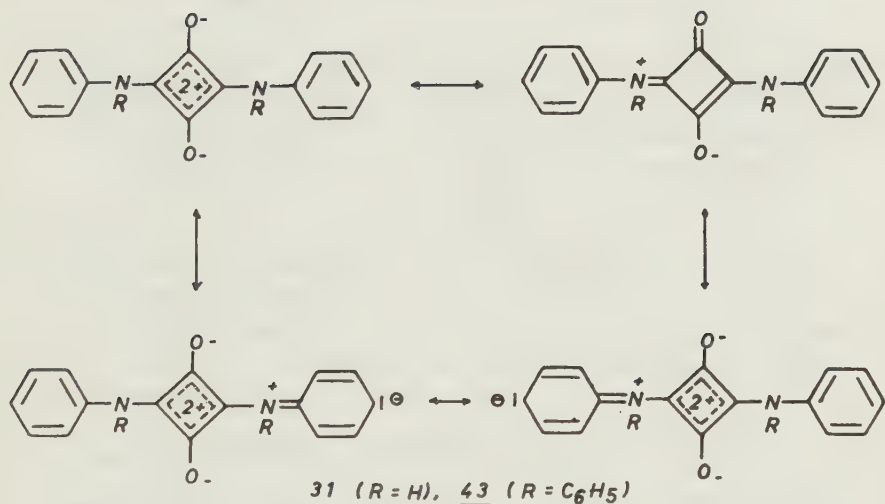
Weitere charakteristische Peaks für 31 sind:

(m-1) (Durch H-Abspaltung aus dem Molekularion),
(m-1-28) (CO-Abspaltung aus dem (m-1)-Bruchstück) sowie
(m-56) und (m-1-56). Der (m-28)-Peak wurde bei 31 nicht
beobachtet, der (m-56)-Peak ist wesentlich schwächer als
bei Verbindung 68.

Bei Verbindung 43 ist der stärkste Fragmentpeak auf $C_6H_5^+$
(m-77) zurückzuführen, daneben sind charakteristisch:

(m-16) (Sauerstoffabspaltung aus dem Molekularion),
(m-45) (Abspaltung von -CHOO. Die Elementarzusammensetzung
des (m-45)-Fragmentes konnte durch präzise Massenbestimmung
als $C_{27}H_{19}N_2$ bestimmt werden). Neben dem (m-57)-Peak tritt
der (m-56)-Peak nur sehr schwach auf. Der (m-28)-Peak er-
scheint nicht.

Berücksichtigt man die Intensität aller durch CO- oder CHO-
Abspaltung entstandenen Bruchstücke, so zeigt sich, daß
eine Fragmentierung dieser Art bei 68 mit nichtaromatischen
Substituenten an den N-Atomen relativ am stärksten, bei 43
mit je zwei Phenylresten an den Stickstoffatomen dagegen nur
in sehr geringem Maße eintritt. Die Werte für die Verb. 31
mit einem aromatischen und einem nichtaromatischen Rest lie-
gen dazwischen. Als Erklärung für diese Befunde kann ange-
nommen werden, daß durch die zusätzliche Mesomeriemöglich-
keit mit den Phenylkernen eine Stabilisierung des quasiaro-
matischen Vierrings erfolgt. Durch Beteiligung des freien
Stickstoff-Elektronenpaares an der Mesomerie der Phenylker-
ne sind mehr Grenzstrukturen möglich, in denen die energe-
tisch günstige Cyclobuten-diyliumdiolat-Grenzstruktur auf-
tritt:



Auch die intensiv gelbe Färbung der QS-1.3-bisamide mit aromatischen Substituenten deutet auf eine mesomere Wechselwirkung mit den Phenylkernen hin. Die nichtaromatisch substituierten QS-1.3-bisamide sind dagegen farblos. Bei 43 ist die Stabilisierung des Vierrings offenbar so groß, daß bei einer Fragmentierung nicht der quasiaromatische Vierring das schwächste Glied darstellt, sondern eine Spaltung zwischen den Phenylkernen und dem Vierring erfolgt ($C_6H_5^+$ -Peak). Bei Verbindung 68 sind dagegen nur Grenzformeln möglich, bei denen sich die Mesomerie auf das 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat-System erstreckt:



68

5.8 Strukturbeweis der QS-1.3-bisamide (Zusammenfassung)

Zusammenfassend seien die aus den verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Resultate, die die Struktur der aus QS und primären und sekundären Aminen erhaltenen Kondensationsprodukte als betainartige QS-1.3-bisamide beweisen, dargestellt.

- 1) Die Elementaranalysensämtlicher dargestellter Verbindungen stimmen (bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus DMF) sehr gut mit den für die QS-1.3-bisamide berechneten Werten überein und beweisen das Vorliegen von Bikondensationsprodukten.
- 2) Wie bereits unter 5.5 ausgeführt, bestätigt in den IR-Spektren das Fehlen der C=O-Banden im Bereich von 1770-1840 cm^{-1} und 1680-1730 cm^{-1} sowie das Auftreten der charakteristischen starken und breiten Banden im Bereich von 1500-1670 cm^{-1} das Vorliegen der Cyclobutendyliumdiolatstruktur. Die entsprechenden Absorptionsmerkmale stimmen mit denjenigen ähnlicher, in der Literatur be-

schriebenen Verbindungen, die ebenfalls das Cyclobuten-dyliumdiolat-System enthalten, überein ^{15,16)}.

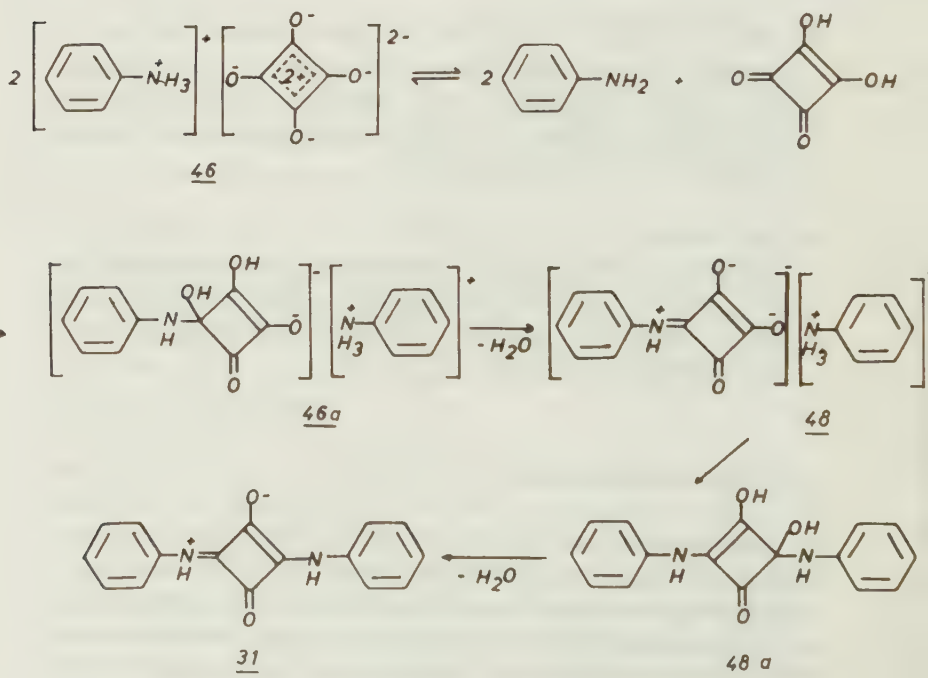
- 3) Die im Abschnitt 5.4 beschriebene Isolierung der Zwischenverbindungen 48 und 49 sowie die stufenweise Kondensation der Squarate über die Salze der Monokondensationsprodukte stützt ebenfalls die Struktur der erhaltenen Bikondensationsprodukte als QS-1.3-bisamide.
- 4) Die Darstellung des aus 2.4.6.-Trimethylanilin und QS erhaltenen 1.3-Bis[2.4.6 -trimethylphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolats schließt das Vorliegen einer Struktur mit C-C-Bindungen, die durch Substitution am Phenylkern entstanden sein könnte, aus.
- 5) Aus den Signalintensitäten des NMR-Spektrums der N-Methylprotonen zu den aromatischen Protonen bei Verbindung 31 mit 6:10 wird ebenfalls eine Struktur mit Kernsubstitution ausgeschlossen, da sonst das entsprechende Protonenverhältnis 6:8 betragen müßte.
- 6) Die Molpeaks der Massenspektren aller untersuchten QS-1.3-bisamide stimmen mit den theoretisch zu erwartenden Werten überein. Die auftretenden Peaks der Bruchstücke lassen sich zwanglos aus den Strukturen der untersuchten Verbindungen ableiten.

5.9 Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsverlauf der Kondensation wurde durch die Isolierung von Zwischenverbindungen (vgl. 5.4) und deren IR-spektroskopische Untersuchung verfolgt. Die Überführbarkeit der in Substanz isolierten Squarate in die Salze der Monokondensationsprodukte 48, 49 und weiter in die QS-1.3-bis-

amide beweist, daß die Kondensation stufenweise abläuft und 48 sowie 49 keine Nebenprodukte, sondern wirkliche Zwischenverbindungen sind (vgl. 5.4).

Die Additionsverbindungen (z.B. 46a), die bei der Darstellung der QS-1.3-bisamide präparativ nicht rein isoliert werden konnten, wurden bei nicht völlig auskondensierten Polyamiden aus QS und bifunktionellen Aminen (s. 12.0) IR-spektroskopisch durch das Auftreten der OH-Bande bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ und der C=O-Absorption bei $1780-1800 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen. Bei der Reaktion von QS mit o-Phenylendiamin konnte eine Substanz rein isoliert werden, die mit großer Wahrscheinlichkeit kein Squarat, sondern eine Additionsverbindung darstellt (s. 8.0). Diese Untersuchungsergebnisse machen den folgenden Reaktionsablauf wahrscheinlich:



Das sich primär bildende Squarat 46 steht als Salz einer schwachen Base mit einer starken Säure im Gleichgewicht mit seinen dissoziierten Komponenten. Durch nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf die positivierten C-Atome des Cyclobuten-dyliumtetrolat-Systems dürfte das Additionsprodukt 46a entstehen, welches durch Wasserabspaltung in das Salz des Monokondensationsproduktes 48 übergeht. Durch eine erneute nucleophile Addition kann dann die Verbindung 48a entstehen, die unter extremen Bedingungen zum QS-1.3-bisamid kondensiert.

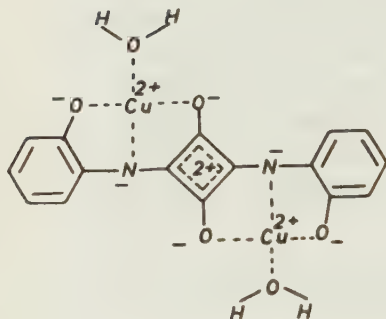
6.0 Spezielle Eigenschaften und Reaktionen einiger QS-1.3-bisamide

6.1 Chelate

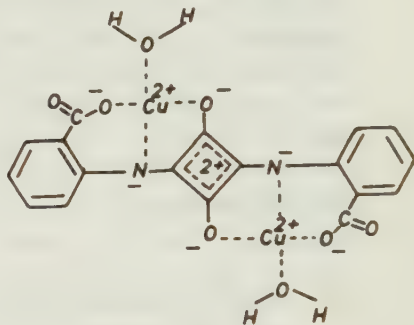
Mit den QS-1.3-bisamiden 32 und 38, die am Phenylkern in ortho-Stellung eine Donatorgruppe besitzen, konnten in alkalischer Lösung mit einigen Schwermetallionen (Cu^{2+} , Ag^+ und UO_2^{2+}) Chelate erhalten werden. Die Kupferchelate wurden isoliert und durch die Elementaranalyse das Verhältnis Cu^{2+} : Ligand mit 2:1 ermittelt.

Zur Darstellung der Chelate wird der Ligand 32 bzw. 38 in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und in eine wässrig-alkoholische Lösung von überschüssigem Kupferacetat gegeben. Die Chelate fallen nach einiger Zeit als Dihydrate in Form feiner, schwarzer Pulver aus und besitzen wahrscheinlich die Konstitution 53 bzw. 54. Die Chelatbildung kann im Falle des Liganden 38 auch durch Erhitzen mit Kupferacetat in DMF/Wasser-Gemischen erfolgen. 53 und 54 sind in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich; nur in hochsiedenden polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO ist die Löslichkeit größer. Die Chelate sind thermisch

bis über 350° beständig und sind bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzen. Durch Behandeln mit Säuren lassen sie sich in die Liganden und Cu^{2+} -Ionen zerlegen.



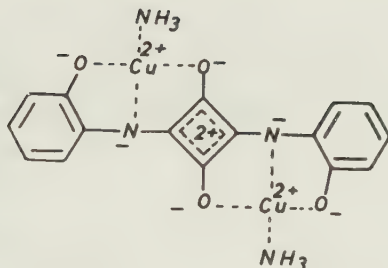
53



54

Im IR-Spektrum der Chelate tritt eine breite OH-Bande zwischen 3300 und 3600 cm^{-1} auf, eine NH-Absorption wird in Übereinstimmung mit der Struktur 53 bzw. 54 nicht mehr beobachtet. Die anderen im Spektrum auftretenden Banden ähneln denen der freien Liganden, nur sind sie stark verbreitert und erscheinen z.T. bei dicht nebeneinander liegenden Peaks nicht mehr getrennt.

Die Kristallisation der Chelate als Dihydrate geht vermutlich auf die Tendenz des Cu^{2+} -Kations zurück, koordinativ vierwertig aufzutreten. Da die pro Kupferkation zur Verfügung stehenden drei Donatorgruppen nicht ausreichen um die Koordinationssphäre des Cu^{2+} auszufüllen, wird aus dem Reaktionsmedium je ein Wassermolekül als Fremdlingand eingebaut ³³). Diese Vorstellung wurde durch die Chelatbildung des Liganden 32 mit Cu^{2+} -Ionen in wasserfreiem, NH_3 -haltigem Medium bestätigt, aus dem das Kupferchelate dieser Verbindung als Diammoniakat ausfällt. Als Fremdlingand ist

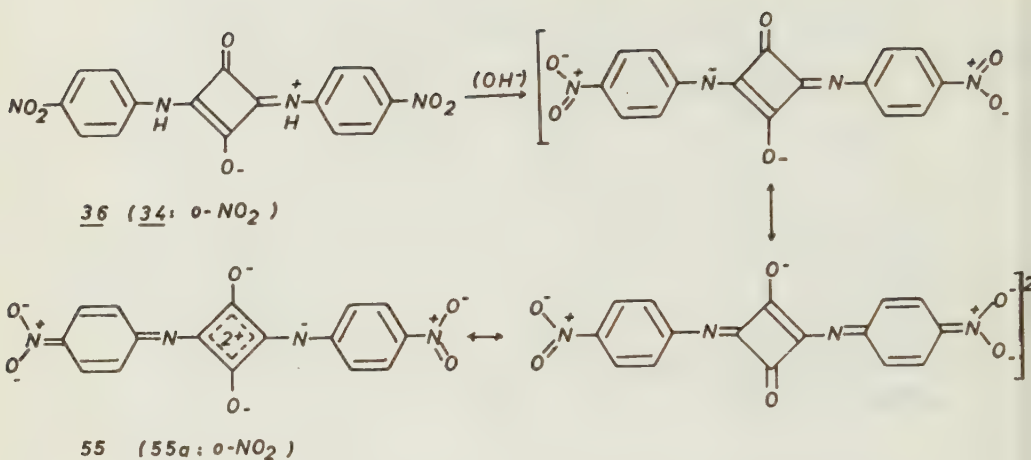


53a

hier also NH_3 in die Koordinationssphäre des Kupferkations eingebaut ^{34,35}).

6.2 Alkaliverbindungen der drei isomeren 1.3-Bis-[nitrophenyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolate

Die QS-1.3-bisamide sind, wie bereits erwähnt wurde (Kap.5.2), je nach Art der Substituenten am Phenylkern mehr oder weniger gut in Basen löslich. Bei den meisten gelben QS-1.3-bisamiden (z.B. 31, 32, 38) besitzen die alkalischen Lösungen eine etwas intensivere Färbung, sie sind überwiegend gelb-orange oder orangerot gefärbt. Versetzt man dagegen Suspensionen von 34 oder 36 in Äthanol mit wäbrigem Alkali, so entsteht eine blaue, tiefgefärbte Lösung aus der nach einiger Zeit blaue Substanz auszufallen beginnt. Wird 34 oder 36 in DMSO oder DMF gelöst, so resultiert mit Alkali eine intensive blauviolette (DMSO) bzw. rotviolette bis tiefrote Lösung (DMF). Bei diesen intensiven Färbungen handelt es sich um das Auftreten von Di-alkaliverbindungen 55 bzw. 55a, bei denen die freien Elektronenpaare am Stickstoff sowohl mit dem Cyclobuten-dyliumdiolat-System als auch mit dem Phenylkern und darüberhinaus wegen der stark elektronenziehenden Wirkung der NO_2 -Gruppen auch mit diesen in Wechselwirkung



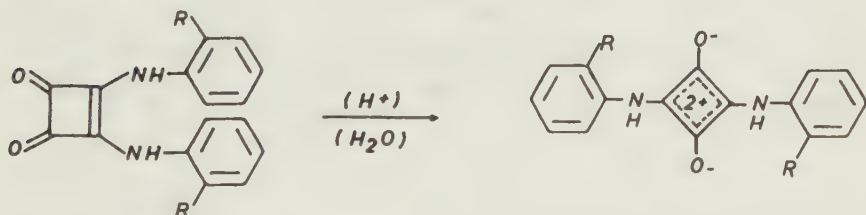
treten. Durch diese Mesomerie wird eine starke Farbvertiefung hervorgerufen. Die m-Nitroverbindung ergibt dagegen mit Alkali nur eine wesentlich schwächere Farbvertiefung nach orangerot, da hier die Mesomerie mit der Nitrogruppe über chinoide Strukturen nicht möglich ist. Im IR-Spektrum der Alkaliverbindungen 55 und 55a tritt erwartungsgemäß keine NH-Absorption mehr auf, im Bereich der Schwingungen des Cyclobutendiylumdiolat-Systems und der Phenylkerne treten starke und breite Absorptionsbanden auf.

Die Verbindung 55 wurde ohne weitere Reinigung zur Elementaranalyse gegeben, da sich die Substanz in aprotischen Lösungsmitteln nur schlecht umkristallisieren läßt und in protonenhaltigen Lösungsmitteln offenbar eine teilweise Protonierung und Rückbildung von 36 erfolgt. Die Analysenwerte stimmen mit der Struktur von 55 überein. (Die C- und N-Werte liegen etwas zu niedrig, was durch die nicht besonders große Reinheit des Präparates erklärlich ist).

Da die Ausgangsverbindungen aus den farbintensiven Alkali-
verbindungen mit Säuren reversibel zurückgebildet werden,
können Systeme der Art 36/55 als Indikatoren mit einem
Farbumschlag von gelb (sauer) nach blau (alkalisch) ver-
wendet werden.

6.3 Isomerisierung von QS-1.2-bisamiden zu QS-1.3-bisamiden

In Gegenwart 98%iger Schwefelsäure lassen sich überraschen-
derweise auch QS-1.2-bisamide in die QS-1.3-bisamide über-
führen; z.B. liefert das Bisamid 56 nach achtstündigem Ko-
chen in n-Butanol Verbindung 32 in 35%iger Ausbeute.



56 $R = OH$; 56a $R = H$

32 $R = OH$; 31 $R = H$

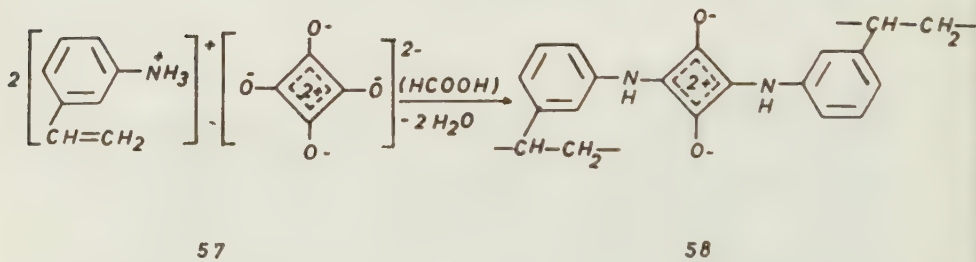
Bei anderen QS-1.2-bisamiden (z.B. 56a) waren die Ausbeuten
bei der Isomerisierung an den betreffenden QS-1.3-bisamiden
(z.B. 31) erheblich niedriger (5-15%).

Wahrscheinlich wird das 1.2-disubstituierte Cyclobutendion
durch Spuren Wasser (aus der Schwefelsäure und dem nicht
getrockneten n-Butanol) unter der katalytischen Einwirkung
der Protonen zu Quadratsäure und dem betreffenden Amin hydro-
lysiert. Die Ausgangsverbindungen können dann wieder unter
ähnlichen Bedingungen wie bei der präparativ durchgeführten
Darstellung in Alkoholen (s. 5.1) zu den QS-1.3-bisamiden
kondensieren. Ohne Schwefelsäure findet unter sonst gleichen
Bedingungen praktisch keine Isomerisierung statt.

6.4 Versuch der Polymerisation des 1.3-Bis[3-vinylphenyl-(1)-amino]-cyclobutendiylumdiolats (39)

Alle Versuche, die Vinylverbindung 39 unter kontrollierten Bedingungen zu polymerisieren, scheiterten an der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung. So konnten bei 100-120° nur ca. 10%ige Lösungen von 39 in DMF erhalten werden. In diesen Lösungen konnte 39 weder durch Variation der Temperatur noch des Katalysators zur Polymerisation gebracht werden.

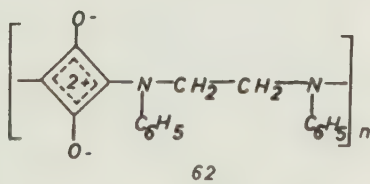
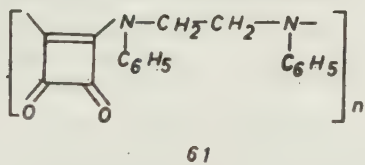
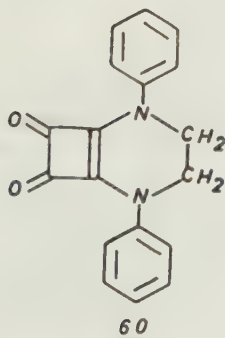
Stellt man dagegen zunächst das Squarat 57 her und löst es in Ameisensäure, so tritt beim Erhitzen unter kontinuier-



lichem Abdestillieren des Lösungsmittels (unter Normaldruck) etwa gleichzeitig Kondensation und Polymerisation ein: Die zunächst farblose Lösung nimmt allmählich die gelbe Färbung von 39 an und wird zunehmend viskoser. Schließlich erstarrt der Ansatz zu einem braunen Polymerisat 58, das durch Dämpfe der Ameisensäure und des bei der Kondensation entstandenen Wassers schaumig aufgetrieben ist. Das Polymerisat ist glasartig spröde, es läßt sich leicht zerreiben und pulverisieren und löst sich nur wenig in DMF oder DMSO.

7.0 Reaktion der QS und der QS-Diester mit N.N'-Diphenyläthylendiimin (59)

Bei der Kondensation von QS-Diäthylester mit N.N'-Diphenyläthylendiimin (59) wird in wechselnden Ausbeuten das 5.6-Dioxo-1.4-diphenyl-1.2.3.4.5.6 -hexahydro-cyclobuta[1.2-b]-pyrazin (60) und das QS-1.2-Polyamid 61 erhalten. Das Verhältnis der entstehenden cyclischen Verbindung 60 zum Polykondensat hängt von den Reaktionsbedingungen wie Konzentration und Temperatur, daneben aber auch von der Art des Lö-



sungsmittels und der Protonenkonzentration entscheidend ab. So wurde mit reinem QS-diäthylester in Äthanol überwiegend das Polykondensat 61 und nur etwa 5-10% 60 erhalten. Mit QS-diäthylester, der durch Hydrolyse an der Luft bereits geringe Mengen an QS enthielt, steigt der Anteil der cyclischen Verbindung unter sonst gleichen Bedingungen (Lösungsmittel Äthanol) bis auf über 50% an. Wird direkt QS in Äthanol mit N.N'-Diphenyläthylendiimin kondensiert, so erhält man 60 in Ausbeuten bis zu 62 %. Das daneben anfallende

Polykondensat zeigt im IR-Spektrum Vierringcarbonylbanden bei 1780 und $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, deren Intensität jedoch geringer ist als die aus dem QS-diäthylester erhaltenen Polyamide. Wahrscheinlich stellt das im stark sauren Medium entstandene Polyamid ein Mischpolykondensat dar, in dem QS-1.2-polyamidgruppierungen neben QS-1.3-polyamideinheiten vorliegen.

Stellt man aus QS und 59 zunächst das Squarat her und kondensiert in Ameisensäure, so entsteht eine viskose Lösung, die beim Abdestillieren des Lösungsmittels in eine hochviskose Schmelze des Polyamids 62 übergeht. Mit der Struktur des QS-1.3-polyamids übereinstimmend fehlen die C=O-Absorptionen im IR-Spektrum von 62 (vgl. 5.5).

Zusammenfassend kann über die Reaktion von QS bzw. deren Ester mit N,N'-Diphenyläthylendiamin folgendes ausgesagt werden:

- 1) Aus reinem QS-Diester bildet sich bei der Kondensation mit 59 in Alkoholen vorwiegend das QS-1.2-polyamid 61 neben geringen Mengen an 60. Beim Umsatz in konzentrierten Lösungen wurden maximal 10 % 60, in verdünnten Lösungen jedoch weniger (5-1 %) erhalten.
- 2) QS kondensiert in Ameisensäure bzw. in der Schmelze mit 59 zu dem QS-1.3-polyamid 62. Die cyclische Verbindung konnte unter diesen Bedingungen nicht oder nur in geringen Mengen isoliert werden.
- 3) Liegt in alkoholischen Lösungen neben dem entsprechenden QS-Diester unveresterte QS vor, so ist die Ausbeute an 60 am größten. Wahrscheinlich kommt bei diesem Reaktionsablauf neben der katalytischen Wirkung der Protonen auch der großen Reaktivität des sich im Gleichgewicht befindlichen Monoesters eine Bedeutung zu (s. 5.4).

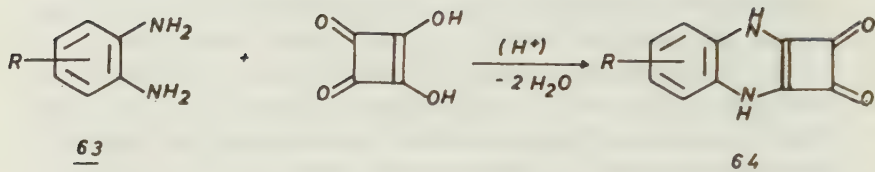
Bisher gelang es nicht, die cyclische Verbindung 60 durch

basen- oder säurekatalysierte Polymerisation^{36,37,38)} in das Polyamid zu überführen. Durch längeres Erhitzen von 60 über dessen Schmelzpunkt (auf 275 - 300°) konnte dagegen eine stark braun verfärbte feste Substanz erhalten werden, deren IR-Spektrum dem des Polyamids 62 sehr ähnlich ist. Offenbar treten unter diesen extremen Bedingungen neben der Polymerisation bereits Zersetzungsreaktionen ein. Im Gegensatz zum Caprolactam, das eine größere Ringspannung aufweist, wird der Sechsring von Verb. 60 kaum unter einigermaßen schonenden Bedingungen zu öffnen sein. Es wurden daher keine weiteren Versuche mehr unternommen, 60 gezielt zu polymerisieren.

8.0 Zur Reaktion von QS mit o-Phenylendiamin (63)

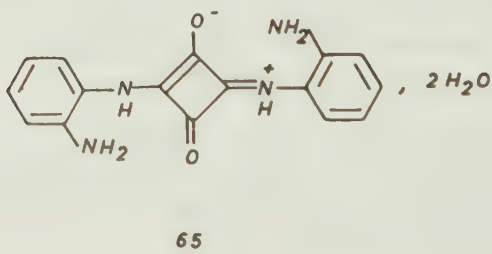
Bei dem Versuch, aus o-Phenylendiamin und QS das entsprechende QS-1.3-bisamid durch Kondensation in Methanol herzustellen, wurde statt des sonst ziemlich rein anfallenden schwerlöslichen 1.3-Bisaminocyclobuten-diylumdiolats ein schwer trennbares Substanzgemisch erhalten. Da es wegen der orthoständigen Aminogruppen von 63 und durch die bei der Untersuchung der Reaktion von QS mit N.N'-Diphenyläthylendiamin erhaltenen Kondensationsprodukte (s. 7.0) nahelag, daß auch in diesem Fall Ringschlußreaktionen auftreten könnten, andererseits aber zunächst die QS-1.3-bisamide für diese Arbeit im Vordergrund des Interesses standen, wurde die Reaktion von QS mit 63 zunächst nicht weiter untersucht.

Kurz vor Abschluß dieser Arbeit berichteten Skujins und Webb über die Darstellung von Cyclobuta[b]chinoxalinen (64) durch Erhitzen von QS mit o-Phenylendiamin im Molverhältnis 1:1 in verdünnter Schwefelsäure³⁹⁾.



Die relativ schwerlöslichen Verbindungen 64 sind intensiv gefärbt (z.B. $R = H$ dunkelrot, $R = 5\text{-Methyl}$ braun) und zeigen im IR-Spektrum die für Vierringcarbonylgruppen typischen Absorptionsbanden.

Wurde dagegen QS mit einem Überschuß an 63 in 10%iger wäßriger Essigsäure erhitzt, so erhielten die Autoren eine lösliche farblose, kristalline Verbindung. Skujins und Webb zitieren unsere Veröffentlichung über die aus QS und aromatischen Aminen erhaltenen QS-1.3-bisamide ²³⁾ und schlagen in Analogie dazu für die farblose Verbindung, die ebenfalls keine Absorption im Bereich der CO-Banden zeigt, die QS-1.3-bisamid-Struktur 65 vor:



Diese Struktur war jedoch sofort anzuzweifeln, da die Verb.

65

- 1) farblos ist
- 2) sich bereits bei $\sim 140^{\circ}$ zersetzt
- 3) relativ gut in Alkoholen löslich ist und
- 4) zwei Mol Kristallwasser enthalten soll.

Die im Verlauf dieser Arbeit dargestellten QS-1.3-bisamide sind dagegen sämtlich gefärbt (gelb bis gelborange), haben sehr hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (meist um 300° oder höher) und eine nur geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Zudem enthält keins der dargestellten QS-1.3-bisamide Kristallwasser im Molekül.

Es wurden nun Versuche unternommen, das wirkliche QS-1.3-bisamid des o-Phenylendiamins darzustellen und die Struktur der von Skujins und Webb erhaltenen farblosen Verbindung aufzuklären.

- 1) Versuch der Darstellung des 1.3-Bis-[2-aminophenyl-(1-amino)]-cyclobuten-dyliumdiolats (65)

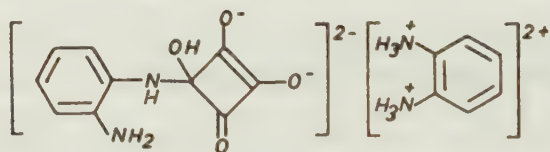
Trotz mannigfacher Variation der Lösungsmittel, der Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Molverhältnis der Ausgangsverbindungen konnte Verb. 65 nicht durch Kondensation von QS mit o-Phenylendiamin erhalten werden, da das Cyclobuta [b]chinoxalin(64) offenbar eine sehr große Bildungstendenz besitzt und daher bevorzugt entsteht.

Weiterhin wurde versucht, 65 durch Reduktion des 1.3-Bis-[2-nitrophenyl-(1-amino)]-cyclobuten-dyliumdiolates (34) darzustellen. Die Reduktion von 34 mit HCl/Sn, SnCl₂ oder CH₃COOH/Fe führte jedoch zu Substanzgemischen, die u.a. komplexartige Verbindungen mit Sn bzw. Fe enthielten und nicht ohne undefinierbare Folgereaktionen kationenfrei erhalten werden konnten.

Die katalytische Reduktion mit Wasserstoff-Pd/BaSO₄ führte ebenfalls zu einem Gemisch relativ leichtlöslicher Substanzen. Es ist möglich, daß bei dieser Methode auch das Cyclobuten-diyliumdiolat-System hydriert wird ⁴⁰⁾. Auch mit anderen für die Reduktion von Nitroverbindungen gängigen Reduktionsmitteln ^{41,42)} konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

2) Versuch der Strukturaufklärung der von Skujins und Webb beschriebenen Verbindung 65

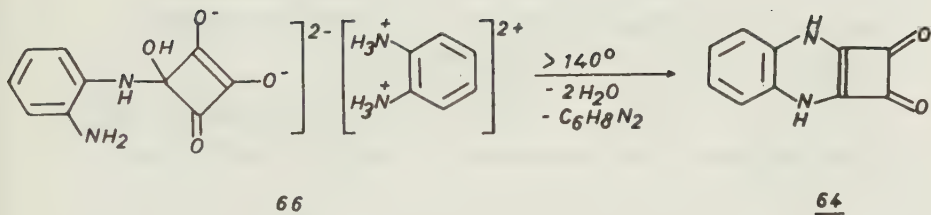
Die Versuche, die Struktur der aus einem Mol QS und zwei Mol o-Phenylendiamin erhältlichen farblosen Verbindung aufzuklären, führte zu dem Resultat, daß es sich bei dieser Substanz nicht um ein Kondensationsprodukt, sondern um eine Zwischenverbindung handelt, der wahrscheinlich die Struktur 66 zukommt:



66

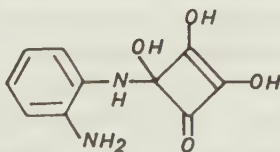
Für diese Struktur spricht:

- 1) Wird Verb. 66 trocken erhitzt, so geht sie unter Abgabe von Wasser und o-Phenylendiamin fast quantitativ in das Cyclobuta[b]chinoxalin(64) über:



Diese Reaktion ist mit der von Skujins und Webb vorgeschlagenen Strukturformel 65 nicht vereinbar.

2) Es konnte aus äquimolaren Mengen QS und 63 eine stark saure Verbindung isoliert werden (pH-Wert der wässrigen Lösung 2-3), der nach dem IR-Spektrum und Reaktionen offenbar die Struktur 67 zukommt. (Das Auftreten ähnlicher Additionsverbindungen als Zwischenverbindungen bei der Kondensation aromatischer Amine mit QS wurde bereits im Abschnitt 5.3 erwähnt).



Die Struktur eines stark hydrolysierten und damit sauer reagierenden Squarates ist für 67 nicht anzunehmen, weil Verb. 67 mit einem Überschuß an o-Phenylendiamin in wässrig-alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur quantitativ die Verbindung 66 bildet. Da für die Darstellung der QS-1.3-bisamide mindestens ein längeres Erhitzen in alkoh-

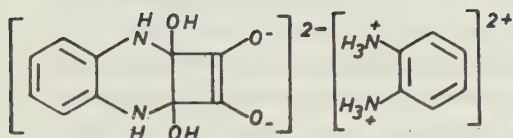
lischen Lösungen erforderlich ist, kann auch wegen dieses Befundes die Struktur 65 für die von Skujins und Webb beschriebene Verbindung ausgeschlossen werden.

Auch die Verb. 67 geht - analog zu 66 - beim Erhitzen unter Wasserabspaltung fast quantitativ in das Cyclobuta[b]chinoxalin(64) über.

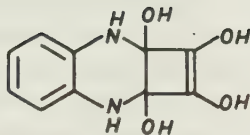
3) IR-Spektren

Die 1:1 -Additionsverbindung zeigt selbst als analysenreine Substanz fast ausschließlich breite und unscharfe Absorptionsbanden, ähnlich etwa wie die Quadratsäure selbst. Eine sehr schwache CO-Absorption tritt bei 1800 cm^{-1} auf, wie sie auch die bei der Kondensation von QS mit Anilin im Molverhältnis 1:1 entstehende, ebenfalls stark sauer reagierende Verbindung 50 (Abschnitt 5.4) zeigt. Im Bereich der Aromatenschwingungen erscheinen von ~ 1400 bis $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ sehr breite Banden, die ebenfalls stark an die Absorption der quasiaromatischen Schwingungen des QS-Systems in diesem Bereich erinnern. Im Bereich der OH- und NH-Streckschwingungen treten drei mittelstarke Banden bei 3390 , 3420 und 3500 cm^{-1} auf. Zwei weitere sehr breite, unscharfe Banden zwischen 2850 und 2580 cm^{-1} deuten auf starke Wasserstoffbrücken hin. Bei 66 sind ebenfalls im Gebiet der OH- und NH-Schwingungen Absorptionen bei 3450 , 3350 und 3235 cm^{-1} zu beobachten, jedoch sind diese Banden hier wesentlich schärfer und intensiver. Auch hier erscheinen OH-Chelationsbanden bei 2850 und 2580 cm^{-1} .

Nicht ganz auszuschließen ist allerdings auch die Struktur 66a für die farblose 1:2-Additionsverbindung, bei der bereits durch Addition der zweiten NH_2 -Gruppe der QS eine cyclische Verbindung gebildet wird (analog zu 67 Struktur 67a):



66a



67a

Durch Aufnahme der NMR-Spektren konnte nicht zwischen diesen beiden Möglichkeiten entschieden werden, da in beiden Fällen die gleiche Anzahl schnell austauschbarer Protonen auftreten. Eine eindeutige Zuordnung der Protonensignale für die NH- und OH-Gruppen erschien nicht möglich. Die starke Acidität der 1:1-Additionsverbindung kann aber eher durch die Struktur 67 als durch das Vorliegen einer Endiol-Gruppierung (67a) gedeutet werden. Auch das Auftreten der schwachen CO-Absorption bei 1800 cm^{-1} im IR-Spektrum der Verbindung 67 spricht für die offenkettige Struktur dieses Additionsproduktes und damit auch für die Struktur 66 des aus Verb. 67 und o-Phenylendiamin erhaltenen Salzes.

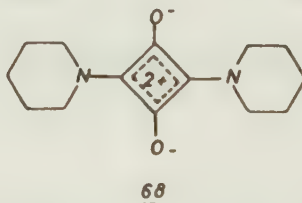
9.0 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate nichtaromatischer Amine

9.1 Darstellung

Während die Kondensation von aromatischen Aminen in hochsiedenden Lösungsmitteln, bei Protonenüberschuß bereits in siedendem Methanol abläuft, werden unter den gleichen Bedingungen aus QS und nichtaromatischen Aminen keine 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolate erhalten. Die sich primär bildenden Squarate der nichtaromatischen Amine sind so stabil, daß sie z.B. auch nach längerem Erhitzen in DMF oder DMSO im allge-

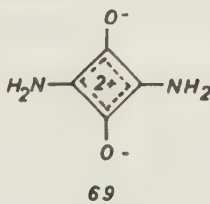
meinen noch nicht kondensieren. Offenbar hängt die Bildung derartig stabiler Squarate mit der relativ hohen Basizität der nichtaromatischen Amine ($pK_b \sim 3-5$)^{44,45)} zusammen. Die Squarate der schwächer basischen aromatischen Amine ($pK_b \sim 8-12$)⁴⁶⁾ sind stärker hydrolytisch gespalten und gehen wesentlich leichter in die Additionsverbindungen (z.B. 46a) über, wobei die durch Hydrolyse entstandenen Protonen wahrscheinlich katalytisch wirken. Bei der Entstehung der Additionsverbindungen wird die Mesomeriestabilisierung des Cyclobuten-diyliumtetrolat-Systems des QS-Dianions gestört; dieser Schritt scheint für die Einleitung der Kondensation entscheidend zu sein.

Erst unter sehr energischen Bedingungen, in siedendem Glycerin oder in der Schmelze der Squarate, gelang die Darstellung von QS-1.3-bisamiden mit nichtaromatischen Substituenten. So konnte das 1.3-Bis-[piperidyl-(1)-] cyclobuten-diyliumdiolat (68) durch Schmelzkondensation des entsprechenden Squarates bei $\sim 180^\circ$ dargestellt werden. Diese Kondensationsmethode wurde vor allem auch bei der Darstellung von QS-1.3-polyamiden aus den Squaraten bifunktionaler aliphatischer Amine angewandt (s. 10.0).



Viele Versuche, die Stammsubstanz der QS-1.3-bisamide, das 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolat darzustellen, verliefen erfolglos. In den meisten Fällen widerstand das sehr stabile Ammoniumsquarat den Kondensationsversuchen. Wurden ganz extreme Bedingungen gewählt, so entstand eine in der

Zusammensetzung nicht befriedigend reproduzierbare schwarze Substanz, die wahrscheinlich ein Selbstkondensationsprodukt des 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolats darstellt. Ein derartiges Polykondensat entsteht auch bei längerem Erhitzen des Ammoniumsquarates in siedendem Glycerin. Es gelang jedoch durch rechtzeitiges Abbrechen der Reaktion und Abschrecken der Lösung eine weitergehende Kondensation zu vermeiden und das 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolat 69 zu isolieren. Die Konstitution von 69 konnte durch Elementaranalyse und durch das IR-Spektrum gesichert werden.



9.2 Eigenschaften und IR-Spektren

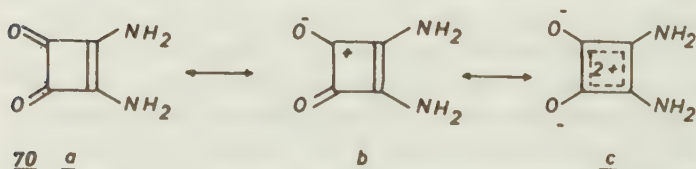
68 ist in Alkoholen und Aceton wenig, in DMF und DMSO besser löslich. Auch in Wasser ist die Verbindung mäßig löslich und läßt sich daraus gut umkristallisieren (farblose Nadeln). Das unsubstituierte 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolat 69 ist ebenfalls in den meisten Lösungsmitteln nur wenig löslich, in DMF oder DMSO reicht die Löslichkeit aus, um die Verbindung daraus umzukristallisieren (blaßgelbe, feinkristalline Substanz). 68 schmilzt bei 298° , 69 ist bei 350° noch nicht geschmolzen (Ab $\sim 300^{\circ}$ verfärbt sich die Substanz).

Im IR-Spektrum von 68 tritt in Übereinstimmung mit der Struktur keine NH-Absorption auf. Zwei intensive CH-Banden erscheinen bei 2930 und 2860 cm^{-1} , eine weitere sehr schwache

Bande bei 2950 cm^{-1} (vgl. Abb. 5).

Die Stammsubstanz 69 der QS-1.3-bisamide zeigt bei 3250 und 3080 cm^{-1} zwei starke breite Banden, wie sie für acide NH-Gruppen charakteristisch sind (Abb. 7). Auch die isomere Verbindung 70 zeigt ähnliche NH-Absorptionen (bei 3300 und 3120 , vgl. Abb. 8). Die Verschiebung der NH-Banden von 69 nach kleineren Wellenzahlen kann als Anzeichen dafür gewertet werden, daß die NH-Gruppen des quasiaromatischen QS-1.3-bisamids 69 saurer sind als die des entsprechenden 1.2-Isomeren. Bei 68 und 69 fehlen in Übereinstimmung mit der Struktur als 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate die CO-Banden bei 1770 - 1840 und 1680 - 1730 cm^{-1} (Abb. 5 und 7).

Die Intensität der beim 1.2-Diaminocyclobutendion und dessen N-substituierten Derivaten bei 1770 - 1840 cm^{-1} auftretenden CO-Absorption ist geringer als z.B. bei den QS-Diestern und die zweite auf CO-Absorption zurückzuführende Bande erscheint bei den erstgenannten Verbindungen nach kleineren Wellenzahlen verschoben. (von ca. $1680 - 1730\text{ cm}^{-1}$ nach 1660 - 1680 cm^{-1}). Dieser Effekt scheint bei den nichtaromatisch-substituierten 1.2-Diaminocyclobutendionen und bei der unsubstituierten Verbindung 70 stärker als bei den entsprechenden aromatisch-substituierten Verbindungen zu sein. Als Erklärung dafür ist bei den 1.2-Diaminocyclobutendionen eine größere Beteiligung von Grenzstrukturen der Art b und c anzunehmen ⁸⁾.



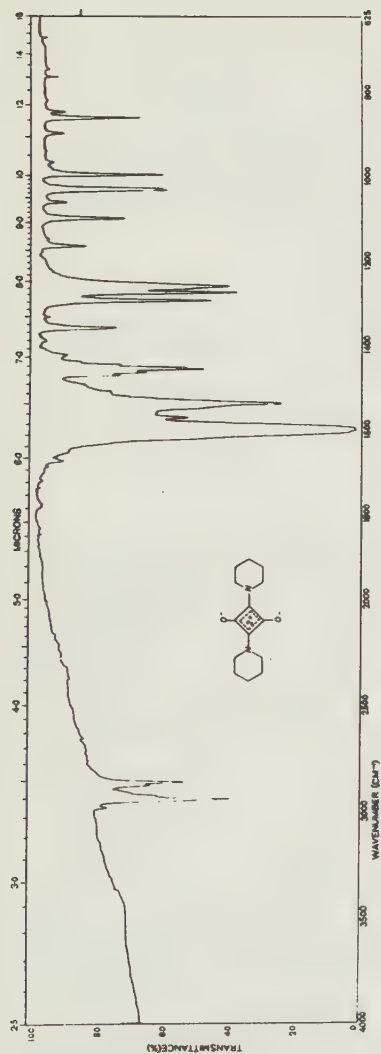


Abb. 5 IR-Spektrum des
1,3-Bis-[piperidyl-(1)]-
cyclobuten-dyliumdiolats (68)

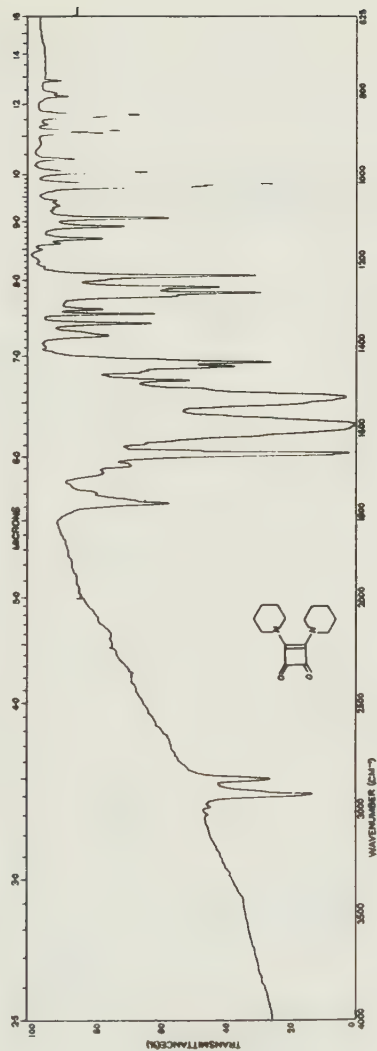


Abb. 6 IR-Spektrum des
1,2-Bis-[piperidyl-(1)]-
cyclobutendions (71)

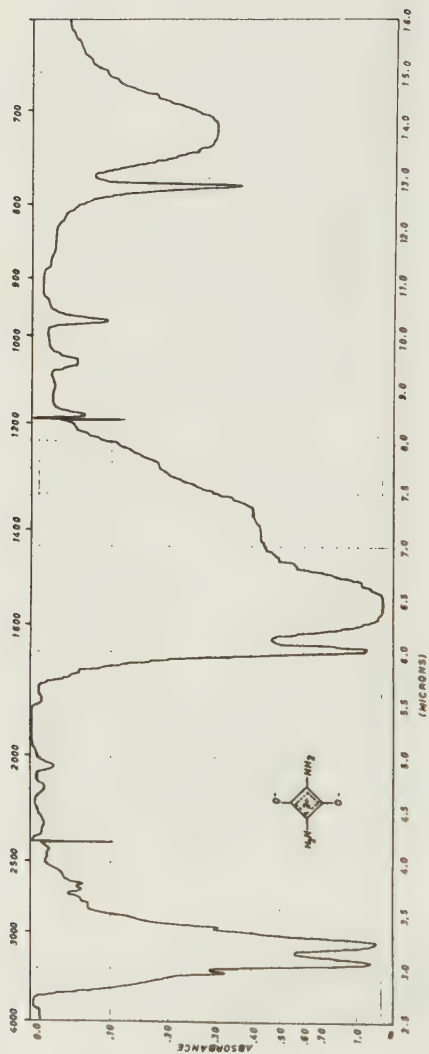


Abb. 7 IR-Spektrum des
1,3-Bisaminocyclobuten-
diylidiumdiolats (69)

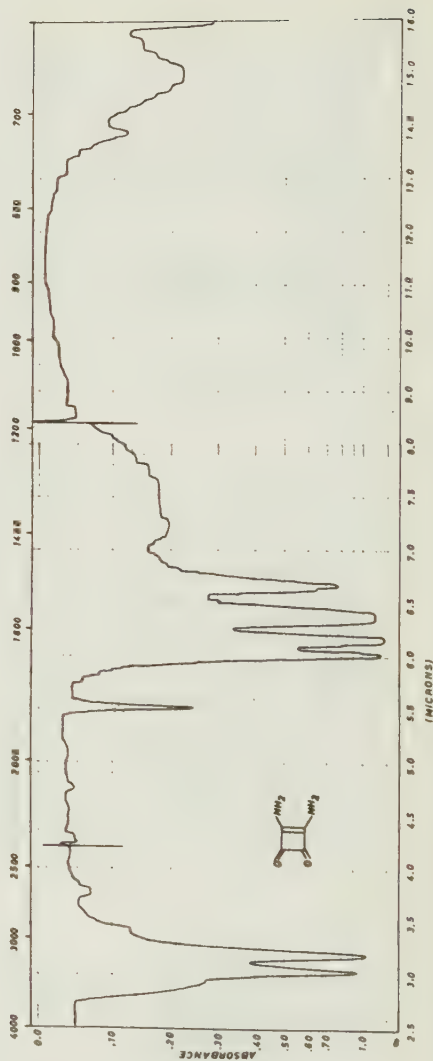
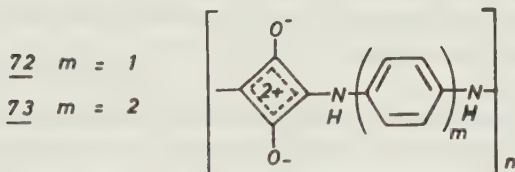


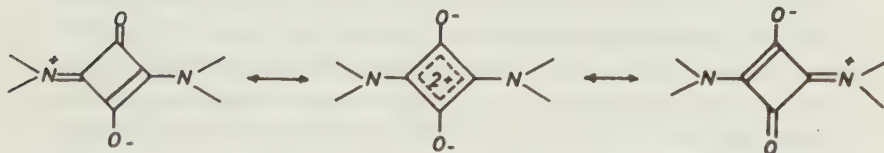
Abb. 8 IR-Spektrum des
1,2-Bisaminocyclobutendions (70)

10.0 QS-1.3-polyamide aus bifunktionellen aromatischen Aminen

Bei der Kondensation von QS mit bifunktionellen aromatischen Aminen werden die Polyamide 72 und 73 erhalten, in denen wie



bei den QS-1.3-bisamiden das quasiaromatische Cyclobutendiylumdiolat-System vorliegt:



Dieses mesomeriestabilisierte, stark polare System sollte die Thermostabilität der zu erwartenden polyamidähnlichen Kondensate günstig beeinflussen.

Bei der Darstellung der QS-1.3-polyamide 72 und 73 werden entweder die QS und das entsprechende aromatische Diamin direkt eingesetzt oder die entsprechenden Salze (Squarate) isoliert und durch Umkristallisation aus Wasser/Alkohol oder Wasser/Aceton gereinigt. Die Darstellung über die Squarate ist im allgemeinen vorzuziehen, da durch das exakte

Vorliegen äquimolarer Mengen eine wesentliche Voraussetzung zum Erreichen hoher Molekulargewichte gegeben ist.

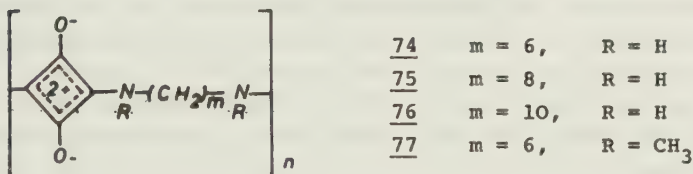
Die Polykondensation selbst kann in Lösungsmitteln wie Glycerin oder Kresolen oder auch in der Schmelze der Squarate vorgenommen werden, wenn zunächst eine Vorkondensation (z.B. in Ameisensäure) erfolgt. Durch geringe Mengen an Vorkondensat wird der Schmelzpunkt der Squarate so erniedrigt, daß eine Schmelzkondensation erfolgen kann.

Bei der Darstellung in Lösungsmitteln werden die äquimolaren Mengen der Ausgangsverbindungen oder die durch Umkristallisation gereinigten Squarate vorteilhaft in Glycerin bis zum Siedepunkt der Lösung erhitzt (Glycerin hat ein relativ gutes Lösevermögen für die Polykondensate und einen für die Kondensation genügend hoch liegenden Siedepunkt) und das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. Die Polyamide fallen als rot- bis dunkelbraunes 72 bzw. ockerfarbenes 73 Pulver aus. Sie sind, wie aufgrund ihrer Struktur zu erwarten war, thermisch bemerkenswert stabil und bei 350° noch nicht geschmolzen. Ihre Löslichkeit ist noch geringer als die der Polyamide aus QS und aliphatischen Diaminen, und so gelang es nicht, aus Lösungen von 72 und 73 Filme zu gießen. Auch eine Molekulargewichts-Bestimmung mit dem Dampfdruckosmometer konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in den für diese Methode zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln nicht erfolgen.

11.0 QS-1.3-polyamide aus bifunktionellen nichtaromatischen Aminen ⁴⁷⁾

Unter den QS-1.3-polyamiden fanden die Polykondensate aus QS und aliphatischen Diaminen besonderes Interesse, weil ihre Struktur eine Ähnlichkeit mit den kommerziellen Nylon-

Polyamiden aufweist, ihre Eigenschaften aber abweichend von denen des Nylons ganz wesentlich durch das Cyclobuten-diyliumdiolat-System beeinflusst werden sollten. Es war z.B. zu erwarten, daß der Schmelz- oder Zersetzungspunkt von einem QS-1.3-polyamid aus QS und Hexamethyldiamin höher liegen



würde als der eines Nylons 6.6, da die CO-Gruppen des Diolat-Systems besonders stabile Wasserstoffbrücken mit den NH-Gruppen einer anderen Polymerenkette ausbilden sollten ⁴⁷⁾. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des zwitterionischen Vierring-Systems können sich ebenfalls in einer Erhöhung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte auswirken.

Bei Filmen oder Fäden aus hochmolekularen QS-1.3-bisamiden wie 74 bis 76 war zu erwarten, daß sich die starken Wasserstoffbrücken in einer gesteigerten Zug- und Zerreißfestigkeit bemerkbar machen. Auch die Anfärbbarkeit von Fasern und Fäden aus QS-1.3-polyamiden sollte wegen der polaren Cyclobuten-diyliumdiolat-Gruppen weniger problematisch als bei den Nylon-polyamiden sein.

Technisch wären wahrscheinlich Mischpolykondensate interessant, die durch Polykondensation von Nylonsalzen, bei denen ein (geringer) Anteil eines Squarats des gleichen oder eines anderen Diamins zugemischt ist, erhalten werden können. Für das so modifizierte Nylon ist durch den Einbau der QS-1.3-polyamid-Einheiten ebenfalls eine bessere Anfärbbarkeit zu erwarten ⁴⁸⁾.

11.1 Darstellung durch Schmelzkondensation der Squarate

Für die Darstellung von QS-1.3-polyamiden aus aliphatischen Diaminen mit acht oder mehr C-Atomen ist die Methode der Schmelzkondensation geeignet. Weist das als Ausgangsverbindung verwendete aliphatische Diamin weniger als acht C-Atome auf, so erstarrt das Polykondensat bereits vor vollständiger Beendigung der Wasserabspaltung. Eine Erhöhung der Kondensationstemperatur bis in den Schmelzbereich der Polyamide führt zu Produkten, die zwar mechanisch sehr stabil, aber durch beginnende Zersetzung bereits braun oder schwarz verfärbt sind.

Die Darstellung von 75, 76 und 77 kann dagegen durch Schmelzkondensation erfolgen, da die Schmelztemperatur der entsprechenden Squarate und Polyamide niedriger liegt. Es wurden bräunliche oder bernsteinfarbene, mechanisch feste Polykondensate erhalten, die in starken anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) sowie in Ameisensäure löslich oder stark quellbar sind.

Löst man zunächst die Squarate in Ameisensäure und erhitzt unter N_2 -Einleitung und allmählicher Verdampfung des Lösungsmittels (und des entstehenden Wassers), so erhält man fast farblose Vorkondensate. Diese können unter N_2 und zuletzt im Vakuum bei höherer Temperatur weiterkondensiert werden, wobei durch Reste von Ameisensäure die Schmelztemperatur des Polyamids erniedrigt und die Kondensation unter schonenderen Bedingungen ermöglicht wird. Die auf diese Weise erhaltenen Polykondensate sind nur schwach gelblich gefärbt.

11.2 Darstellung durch Kondensation in Lösungsmitteln

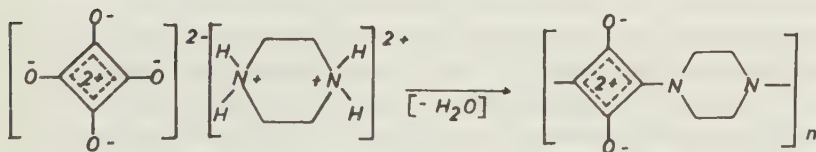
Als Lösungsmittel sind für die Darstellung der QS-1.3-polyamide aliphatischer Diamine Kresole und Glycerin am besten

geeignet, da sie einen hohen Siedepunkt haben und in ihnen sowohl die Squarate als auch die Polykondensate gut löslich sind.

So werden z.B. durch Kondensation in Kresol, wobei durch Einengen der Lösung oder durch Auskreisen das Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt wird, fast farblose, nur schwach gelbstichige Polykondensate erhalten.

Durch Lösen in Ameisensäure und Ausfällen mit DMF, in dem die niedermolekularen gelblichen Verunreinigungen löslich sind, ist die Darstellung farbloser QS-1.3-polyamide möglich. Das Umfällen kann auch aus H_2SO_4 /Wasser erfolgen.

Durch Erhitzen des Piperazin-Squarates in Glycerin wurde auch das Polyamid 78 dargestellt. Nach dem erschöpfenden



78

Extrahieren mit Methanol stellt 78 ein fast farbloses, schwach gelblich verfärbtes Pulver dar, das in Ameisensäure und DMF nur teilweise löslich ist. Der größte Teil des Polykondensats quillt in diesen Lösungsmitteln nur stark. Auch nach der unter 10.1. beschriebenen modifizierten Schmelzkondensation, bei der in diesem Fall durch wiederholtes Abdestillieren der Ameisensäure das Squarat soweit vorkondensiert wird, bis es beim völligen Abdampfen des Lösungsmittels nicht mehr kristallin ausfällt, kann

das Polyamid 78 synthetisiert werden. Die resultierende Schmelze wird unter N_2 auskondensiert. Nach dieser Methode wird 78 als fast farbloses, nur leicht ocker-bräunlich verfärbtes sprödes Harz erhalten. Dieses Produkt ist gegenüber dem in Glycerin erhaltenen Kondensat in Ameisensäure löslich und zeigt im IR-Spektrum auch nach der Extraktion mit Methanol noch eine schwache OH- und CO-Absorption (zur Deutung dieser Anzeichen für ein nicht völlig auskondensiertes Produkt s. Kapitel 15).

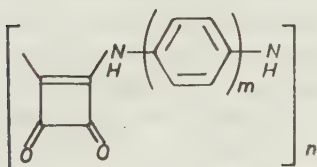
Im Gegensatz zu den Polyamiden 74 bis 77 konnte von 78 keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden. Sowohl das durch Schmelzkondensation als auch das in Glycerin als Lösungsmittel erhaltene Polykondensat ergab zu niedrige C- und N-Werte und einen zu hohen H-Gehalt. Das IR-Spektrum des in Glycerin dargestellten, mit Methanol extrahierten Polykondensats zeigte keine CO-Bande mehr, so daß die Werte hier nicht durch das noch teilweise Vorliegen einer H_2O -reicheren Zwischenstufe erklärt werden können, wie dies bei Vorhandensein einer OH- und CO-Restabsorption möglich ist (s. Kap. 15). Es besteht aber die Möglichkeit, daß 78 Wasser adsorptiv gebunden enthält und dadurch die Analysenwerte verfälscht werden.

11.3 Eigenschaften

Aus den Lösungen von 74, 75, 76 und 77 in Ameisensäure, anorganischen Säuren oder Kresolen lassen sich Filme gießen. Auch diese Polyamide sind bei 350° noch nicht geschmolzen. Beim Erhitzen an der Luft tritt ab $\sim 250^\circ$ Dunkelfärbung auf. Die durch Alkylreste am Stickstoff substituierten Polyamide sind dagegen schmelzbare Thermoplaste. So schmilzt 77 bei ca. 150° . Diese Polykondensate lassen sich sowohl aus Lösungen als auch aus der Schmelze zu Filmen und Formkörpern vergießen.

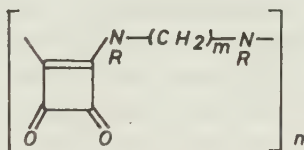
12.0 QS-1.2-polyamide

Wird zur Polykondensation mit bifunktionellen Aminen nicht die freie Quadratsäure, sondern deren Diäthyl- oder Dibutylester eingesetzt, so erhält man die zu den QS-1.3-polyamiden isomeren QS-1.2-polyamide ^{47,49}). Diese enthalten wie die entsprechenden Verbindungen aus monofunktionellen Aminen im Gegensatz zu den 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolaten als Vierringstruktureinheit die Cyclobutendion-Gruppierung.



79 $m = 1$

80 $m = 2$



81 $m = 6$ $R = H$

82 $m = 8$ $R = H$

83 $m = 10$ $R = H$

84 $m = 6$ $R = CH_3$

Die QS-1.2-polyamide sind etwas löslicher als die entsprechenden 1.3-Isomeren. Die Löslichkeit in DMF ist jedoch stark temperaturabhängig. So konnte zwar für Molgewichtsbestimmungen mit dem Dampfdruck-Osmometer in der Hitze genügend konzentrierte Lösungen erhalten werden, jedoch fiel bereits bei einer Meßtemperatur von 65° wieder Substanz aus, so daß auch bei dieser maximalen Arbeitstemperatur keine Molekulargewichtsbestimmungen durchführbar waren.

12.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung der QS-1.2-polyamide kann wie bei den iso-

meren Polykondensaten in den Lösungsmitteln wie Glycerin oder Kresolen, aber auch wegen der leichten Löslichkeit der Ausgangsverbindungen in DMF oder DMSO erfolgen. Niedermolekulare Vorkondensate können auch in Alkoholen oder Aceton erhalten werden.

Die QS-1.2-polyamide aus aromatischen Diaminen sind ähnlich gefärbt wie die 1.3-Isomeren. So fällt z.B. 79 bei der Darstellung in DMF als Lösungsmittel als dunkelbraunes, 80 dagegen als Orangefarbenes pulverförmiges Polykondensat aus. Die Polykondensate aus QS-Estern und bifunktionellen aliphatischen Aminen sind dagegen wie die isomeren Polyamide 74 - 78 farblos und ergeben mit Kresolen oder Säuren viskose Lösungen. Aus diesen Lösungen lassen sie sich zu klaren, farblosen Filmen und Folien vergießen.

13.0 Diskussion der IR-Spektren der Polykondensate

Die IR-Spektren der QS-1.3-polyamide ähneln denen der monomeren Modellverbindungen, nur sind die Banden stark verbreitert und nahe nebeneinander liegende Banden erscheinen z.T. nicht mehr getrennt.

Wie bei den QS-1.3-bisamiden tritt bei den polymeren 1.3-Bisaminocyclobuten-diylumdiolaten mit $R = H$ die NH-Valenzschwingung relativ schwach auf, was mit der betainartigen Struktur der Verbindungen erklärt werden kann. Die bei zahlreichen QS-1.3-bisamiden erscheinende Aufspaltung der NH-Banden in mehrere dicht nebeneinander liegende scharfe Einzelbanden tritt in den IR-Spektren der QS-1.3-polyamide nicht mehr oder nur noch andeutungsweise in Erscheinung, weil vermutlich durch die allgemeine Bandenverbreiterung bei den polymeren Verbindungen eine Überlagerung zu der beobachteten schwachen, aber breiten NH-Absorption bei 3100 bis 3300 cm^{-1} erfolgt.

Auch hier ist für den Strukturbeweis die Absorption im Bereich der Vierring-C=O-Valenzschwingungen wichtig. Wie bereits im Kapitel 5.5 beschrieben, treten diese bei den monomeren QS-1.2-bisamiden bei 1770-1840 und 1680-1730 cm^{-1} auf, während bei den isomeren QS-1.3-bisamiden in diesem Bereich keine Absorption beobachtet wird, was auf das mesomere Cyclobuten-diyliumdiolat-System zurückzuführen ist. Auch bei den (durch Extraktion mit Methanol oder Pyridin gereinigten) Polyamiden 72 - 78 treten in diesem Bereich keine Banden auf, wodurch ihre Struktur als polymere 1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiole bestätigt wird. Für die im allgemeinen bei 1790 cm^{-1} erscheinende kürzerwellige C=O-Bande gilt dies jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Polykondensation bei genügend hoher Temperatur erfolgt sein muß. Im anderen Falle tritt diese Bande noch in mittelstarker bis schwacher Intensität auf, was damit erklärt wird, daß ein Teil der im Polykondensat vorliegenden Vierring-Einheiten noch nicht in der Cyclobuten-diyliumdiolat-Struktur, sondern in einer Zwischenstufe vorliegt (s. weiter unten).

Im Bereich der Aromatenschwingungen werden bei den QS-1.3-polyamiden breite Banden zwischen 1500 und 1670 cm^{-1} beobachtet, die wie bei den monomeren QS-1.3-bisamiden den Schwingungen des quasiaromatischen Vierring-Systems zugeordnet werden. Bei den Polyamiden 72 und 73 werden diese Banden noch von der Absorption der Phenylenreste in diesem Bereich überlagert. Zusätzlich erscheinen bei diesen Polymeren zwischen 1350 und 1550 cm^{-1} weitere auf Aromatenschwingungen zurückzuführende breite Banden.

Bei den isomeren QS-1.2-polyamiden erscheint die NH-Absorption ebenfalls als breite Bande mittelstarker Intensität bei ca. 3100 - 3300 cm^{-1} . Im Bereich von 1770-1840 und 1640-1700 cm^{-1} treten bei diesen Polymeren mit Cyclobutendion-Gruppierung jedoch als starke Banden die Schwingungen der C=O-Gruppen in Erscheinung. Die längerwellige Bande ist dabei bereits z.T. von den Aromatenschwingungen überlagert.

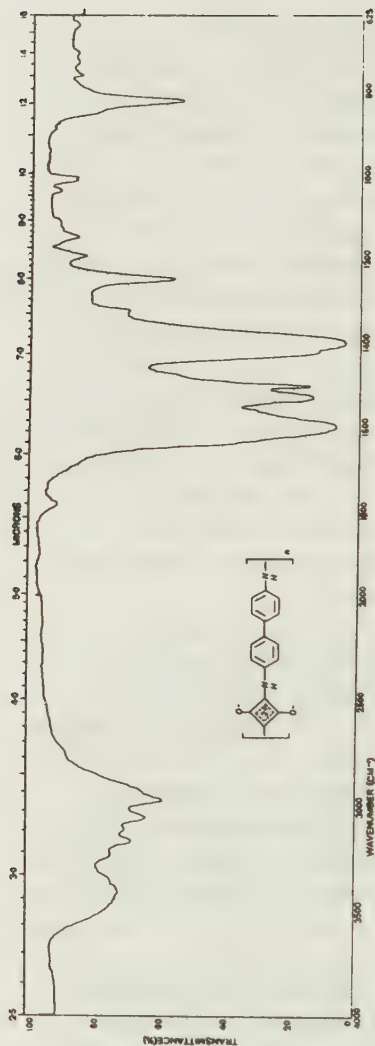


Abb. 9 IR-Spektrum des
QS-1.3-polyamids 73



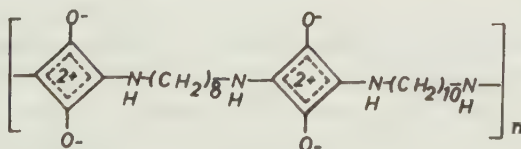
Abb. 10 IR-Spektrum des
QS-1.2-polyamids 79

14.0 Mischpolykondensate

Es wurden Mischpolykondensate aus Squaraten verschieden langkettiger Diamine dargestellt, da die Schmelzkondensation dieser Squarat-Mischungen in einem günstigen Temperaturbereich genügend weit unterhalb des Zersetzungspunktes möglich sein sollte. Außerdem war zu prüfen, ob sich die Schmelzpunktsdepression bei den entstehenden Mischpolyamiden wesentlich bemerkbar machen würde und ob auf diese Weise thermoplastische QS-1.3-polyamide darstellbar wären, die nicht, wie das bereits beschriebene thermoplastische 1.3-Polyamid aus QS und N,N'-Dimethylhexamethyldiamin, am Stickstoffatom substituiert sind.

Zur Darstellung eines derartigen Mischpolykondensats wurden z.B. äquimolare Mengen der Squarate des 1.8-Diaminooctans und des 1.10-Diaminodecans in wenig Wasser oder Ameisensäure gelöst, das Lösungsmittel unter Normaldruck wieder abdestilliert und in der Schmelze der Salze unter N_2 kondensiert. Durch das Lösen der Salze vor der Polykondensation wird ein gleichmäßiges Mischungsverhältnis über den ganzen Ansatz gewährleistet und beim Abdestillieren des Lösungsmittels der Luftsauerstoff bereits weitgehend entfernt.

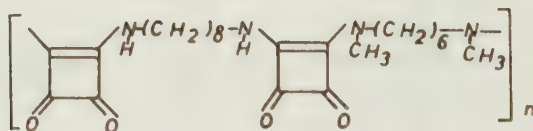
Es wird ein klares, hell bernsteinfarbenes Polykondensat



erhalten. Das Polykondensat löst sich in Kresolen und starken Säuren, ist aber trotz der verschiedenen langen C-Ketten zwischen den Vierring-Einheiten (wodurch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Polymerenmolekülen z.T. gestört wird) noch nicht unterhalb 350° schmelzbar (ab $\sim 250^{\circ}$ tritt an der Luft Dunkelfärbung auf). Das bestätigt die Auffassung, daß die durch das Cyclobuten-diyliumdiolat-System ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen und die Dipol - Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten stärker sind als bei den kommerziellen Nylonpolyamiden (entsprechende Mischpolykondensate aus Monomeren des Nylons 6.8 und Nylons 6.10 stellen bereits gut schmelzbare Thermoplaste dar). 50-52)

Durch Polykondensation von QS-Diestern mit einem Gemisch unsubstituierter und N-substituierter bifunktioneller aliphatischer Amine wurde versucht, zu thermoplastischen QS-1.2-polyamiden zu gelangen.

Ein äquimolares Gemisch von N.N'-Dimethylhexamethyldiamin und 1.8-Diaminooctan wurde mit der berechneten Menge QS-diäthylester in DMF erhitzt und danach die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es wird ein farbloses Polykondensat erhalten, das bei $\sim 210^{\circ}$ schmilzt (86).



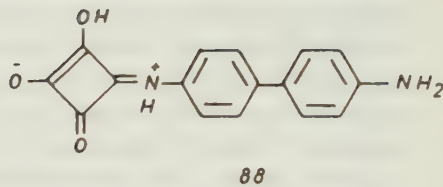
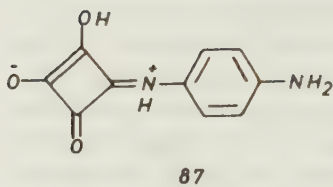
Um modifizierte Nylonpolyamide zu erhalten, bei denen durch den Einbau von QS-1.3-polyamideinheiten ein mit dem Mengenverhältnis der eingesetzten Salze variierbarer Anteil des Dicarbonsäurerestes durch das stark polare Cyclobuten-diyliumdiolat-System ersetzt ist, wurden in ersten orientierenden Versuchen Squarate aliphatischer Diamine mit Nylonsalzen kondensiert. Durch den Einfluß der polaren Diolat-Gruppen sollte eine Verbesserung der Anfärbbarkeit und der elektrostatischen Eigenschaften gegenüber nicht modifizierten Nylonpolyamiden auftreten, was nach bisherigen Versuchen insbesondere bei Polykondensaten mit 5-20% QS-1.3-polyamid-Einheiten und 95-80% Nylonpolyamid-Einheiten erwartet werden kann ⁴⁸⁾.

Die Darstellung der Mischpolykondensate kann in den bereits erwähnten Lösungsmitteln oder vorteilhaft durch Schmelzkondensation erfolgen, da das Gemisch der Squarate und Nylonsalze eine Schmelzpunktdepression zeigt und dadurch eine Arbeitstemperatur für die Kondensation möglich ist, die genügend unterhalb des Zersetzungspunktes der Mischung liegt. Die Untersuchung und Charakterisierung dieser Mischpolyamide ist einer weiterführenden Arbeit vorbehalten.

15.0 Zwischenverbindungen und Reaktionsmechanismus

Wird die Kondensation von aromatischen Diaminen mit QS bei tieferer Temperatur durchgeführt, z.B. bei 120 bis 150° in DMF, so erhält man schwerlösliche, intensiv gefärbte Zwischenverbindungen, die durch Elementaranalyse als Monokondensationsprodukte identifiziert wurden und denen nach den IR-spektroskopischen Befunden wahrscheinlich die Struktur 87 bzw. 88 zukommt.

Im IR-Spektrum von 87 und 88 treten eine breite OH-Bande bei 3400 cm⁻¹ und die Vierring-C=O-Banden auf, wobei die



Absorption bei $1780-1800\text{ cm}^{-1}$ charakteristisch ist, während die Bande zwischen 1650 und 1720 cm^{-1} stark verbreitert erscheint und z.T. ohne scharfe Trennung in den Absorptionsbereich des quasiaromatischen Vierrings übergeht. Werden die Monokondensate über 150° erhitzt, so tritt weitergehende Kondensation ein, wobei die rote Verbindung 87 und die gelbe Verbindung 88 allmählich die braune bzw. ockerfarbene Tönung der Polyamide 72 bzw. 73 annehmen. Parallel damit kann im IR-Spektrum eine Verminderung der Intensität der OH- und C=O-Absorption festgestellt werden.

Erhitzt man 87 oder 88 ca. 10 Minuten lang in siedendem Glycerin, so erhält man, wie durch Elementaranalyse und IR-spektroskopisch durch das fast völlige Verschwinden der C=O-Banden nachweisbar ist, die Polyamide 72 bzw. 73. Eine sehr schwache Absorption erscheint jedoch ebenso wie bei den nach den bereits beschriebenen Methoden dargestellten Polykondensaten 72 und 73 zwischen $1780 - 1800\text{ cm}^{-1}$ auch noch nach längerem Erhitzen. Dies kann von C=O-Absorptionen der Kettenendglieder, insbesondere aber auch von nicht extrahierten (bzw. nicht extrahierbaren) niedermolekularen Anteilen herrühren. Auch ein geringfügiger statistisch erfolgreicher Einbau des QS-Restes in Form der QS-1,2-polyamid-Struktur ist nicht auszuschließen.

Die Isolierung der Monokondensationsprodukte 87 und 88,

Das sich primär bildende Squarat (1) steht als Salz einer schwachen Base mit einer starken Säure (s. Kap. 1) im Gleichgewicht mit seinen dissoziierten Komponenten. Durch nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf die positivierten C-Atome des Cyclobuten-diyliumdiolat-Systems dürfte das Additionsprodukt (2) entstehen, welches durch Wasserabspaltung das Monokondensationsprodukt (3) bildet. Durch eine erneute nucleophile Addition kann dann die polymere Verbindung (4) entstehen, die unter extremeren Bedingungen durch Wasserabspaltung in die Endstufe des QS-1.3-polyamids (5) übergeht.

Diese Vorstellungen über den Reaktionsablauf werden erhärtet durch die Untersuchung der Bildungsweise der QS-1.3-bisamide, die zu einem ganz analogen Reaktionsschema führte (s. 5.9).

16.0 Bestimmung der Staudinger-Indices und thermogravimetrische Messungen

Von den Polyamiden 74-76 und 81-83 wurden die Staudinger-Indices bestimmt (Tab. 3). Die Messungen erfolgten bei 20° in konz. H_2SO_4 als Lösungsmittel. Die durch Schmelzkondensation erhaltenen Polykondensate konnten nicht vermessen werden, weil auch nach längerem Stehenlassen in den Lösungen mit konz. H_2SO_4 noch stark gequollene, aber nicht völlig gelöste Gelteilchen enthalten waren. Ob dies auf einen bei der Schmelzkondensation eintretenden Vernetzungseffekt oder auf das Vorliegen sehr hochmolekularer Anteile zurückzuführen ist, konnte noch nicht geklärt werden. (Eine Aussage über die Größe der Molekulargewichte kann nach diesen Messungen nicht getroffen werden. Es sind nur relative Beziehungen innerhalb der Meßreihen aufstellbar.) So zeigt z.B. ein Vergleich der beiden von 76 erhaltenen Meßwerte, daß bei der Darstellung dieses Polyamids in Glycerin höhere Molekulargewichte erreicht werden als bei der Kondensation in m-Kresol.

Bei den thermogravimetrischen Messungen wurden die Polykondensate zunächst bei 110° vorgetrocknet, die Einwaage festgestellt und die Proben danach 2 Stdn. lang in einen auf 200° temperierten Muffelofen gestellt und nach dem Abkühlen im Exsikkator der Gewichtsverlust bestimmt. Bei den folgenden Meßpunkten wurde die Temperatur des Ofens vor dem Einstellen der gleichen Proben jeweils um 50° erhöht und die Proben wiederum 2 Stdn. erhitzt. Aus den so erhaltenen Kurven (Temperaturerhöhung gegen Gewichtsverlust aufgetragen) wurden die Werte für den prozentualen Gewichtsverlust bei 350° entnommen (Tab. 3).

Die thermische Stabilität der QS-1.3-polyamide ist um so höher, je größer der Abstand zwischen den Cyclobuten-diyliumdiolat-Gruppierungen ist. Auch die isomeren QS-1.2-polyamide sind thermisch um so stabiler, je weiter die Cyclobutendion-Einheiten in der Polymerenkette voneinander entfernt sind.

Tab. 3 Gewichtsverlust bei 350° (in Luftsauerstoff)^x
und Staudinger-Indices^{xx}

Polyamid Nr.	Gewichtsverlust bei 350° (%)	Staudinger-Indices $[\eta]$ (cm ³ /g)
<u>76</u>	20,4	6,1 16,3 ^{xxx}
<u>75</u>	24,0	6,6
<u>73</u>	28,9	----
<u>83</u>	43,9	23,1
<u>82</u>	51,0	10,8
<u>72</u>	51,4	----
<u>74</u>	56,2	10,5
<u>81</u>	59,5	27,1
<u>78</u>	69,5	----

x Erhitzungsdauer bei 350°: 2 Stdn. (vgl. Angaben im Text)

xx gemessen in H₂SO₄ bei 20°

xxx kondensiert in Glycerin. (Alle anderen Polykondensate von denen $[\eta]$ bestimmt wurde, sind in m-Kresol kondensiert. 72, 73 und 78 waren für die Bestimmung von $[\eta]$ zu schwerlöslich).

17.0 Experimenteller Teil

(Die Schmelzpunkte wurden nach Kofler[Heizmikroskop]bestimmt).

1.3-Bis-(phenylamino)-cyclobuten-diyliumdiolat (31)

1,14 g (0,01 Mol) QS werden mit 1,86 g (0,02 Mol) Anilin 1 1/2 Stdn. in 10 ml DMF unter Rühren mit einem Magnetrührer im Rückfluß erhitzt. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung gelb und Verb. 31 beginnt in der Hitze feinkristallin auszufallen. Nach dem Erkaltenlassen wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen.

Ausbeute (nach Aufarbeitung des Filtrates): 1,95 g (74 %)

F: (Aus DMF) 31 ist bei 350° noch nicht geschmolzen.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$	(264,3)	Ber.	C 72,72	H 4,58	N 10,60
		Gef.	72,78	4,38	10,58

1.3-Bis-[2-hydroxyphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-diyliumdiolat (32)

0,57 g (0,005 Mol) QS und 1,09 g (0,01 Mol) 2-Aminophenol werden unter Rühren mit einem Magnetrührer 2 Stdn. in 5 ml DMF im Rückfluß erhitzt und danach innerhalb von 10 Min. das Lösungsmittel unter Normaldruck bis auf ca. 1 ml abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird die feinkristalline gelbe Substanz abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1,15 g (77,5 %) F: (aus DMF) >350°.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$	(296,3)	Ber.	C 64,86	H 4,08	N 9,45
		Gef.	64,85	4,29	9,31

1.3-Bis-[4-hydroxyphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-diyliumdiolat (33)

a) Darstellung analog 32 erbringt eine Ausbeute von 1,05 g (71 %).

b) Mit einem QS-Überschuß (ca. 20 %) kann die Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen auf 1,40 g (94,5 %) gesteigert werden. F: (aus DMF): $> 350^{\circ}$.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$	(296,3)	Ber.	C 64,86	H 4,08	N 9,45
		Gef.	64,97	4,31	9,55

1.3-Bis-[2-nitrophenyl-(1-amino)]-cyclobuten-dyliumdiolat (34)

1,38 g (0,01 Mol) 2-Nitranilin werden mit 0,68 g (0,006 Mol) QS (entsprechend einem QS-Überschuß von 20 %) in 150 ml CH_3OH 3 Stdn. im Rückfluß erhitzt. 34 fällt in Form rotbrauner⁺, metallisch glitzernder Kristallblättchen an.

Ausbeute: 1,35 g (76 %) bezogen auf 2-Nitranilin)

F (aus DMF): 279° .

(⁺ Im durchscheinenden Licht in dünner Schichtdicke [Mikroskop] besitzt 4 eine gelborange Färbung)

$C_{16}H_{10}N_4O_6$	(354,3)	Ber.	C 54,24	H 2,85	N 15,81
		Gef.	54,08	2,84	15,77

1.3-Bis-[3-nitrophenyl-(1-amino)]-cyclobuten-dyliumdiolat (35)

Darstellung analog 34.

Ausbeute: 1,40 g (79 %) gelbe, feinkristalline Substanz.

F (aus DMF): $> 350^{\circ}$ (Ab $\sim 330^{\circ}$ tritt Braunfärbung auf, bei 350° ist 35 stark verfärbt).

$C_{16}H_{10}N_4O_6$	(354,3)	Ber.	C 54,24	H 2,85	N 15,81
		Gef.	54,24	2,88	15,74

1.3-Bis-[4-nitrophenyl-(1-amino)]-cyclobuten-dyliumdiolat (36)

Darstellung analog 34.

36 fällt in Form goldgelber, glänzender Blättchen an.

Ausbeute: 1,45 g (82 %)

F (aus DMF): $> 350^{\circ}$. (Im Gegensatz zu 35 zeigt 36 bei 350° nur eine sehr geringe Braunfärbung).

$C_{16}H_{10}N_4O_6$	(354,3)	Ber.	C 54,24	H 2,85	N 15,81
		Gef.	54,37	3,00	16,10

1.3-Bis-[4-dimethylaminophenyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolat (37)

Darstellung analog 34.

Ausbeute: 1,50 g (85,5 %) ockergelbe Substanz

F (aus DMF): $> 350^{\circ}$ (Ab $\sim 280^{\circ}$ tritt Dunkelfärbung ein).

$C_{22}H_{22}N_4O_2$	(350,4)	Ber.	C 68,55	H 6,33	N 15,99
		Gef.	68,53	6,15	16,08

1.3-Bis-[2-carboxyphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolat (38)

1,37 g (0,01 Mol) Anthranilsäure werden mit 0,68 g (0,006 Mol) QS (entsprechend einem Überschuß von 20 %) in 50 ml Methanol unter Rührung mit einem Magnetprüher 3 Stdn. im Rückfluß erhitzt. 38 fällt in Form feiner gelber Kristalle aus.

Ausbeute: 1,65 g (94 % bezogen auf Anthranilsäure)

F (aus DMF): $339-340^{\circ}$ (Ab $\sim 330^{\circ}$ Braunfärbung)

$C_{18}H_{12}N_2O_6$	(352,3)	Ber.	C 61,37	H 3,43	N 7,95
		Gef.	61,43	3,50	7,83

1.3-Bis-[3-vinylphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolat (39)

Darstellung analog 34.

Ausbeute: 1,1 g (69,5 %) gelbe Substanz.

F (aus DMF): $> 350^{\circ}$ (Ab $\sim 280^{\circ}$ Braunfärbung)

$C_{20}H_{16}N_2O_2$	(316,4)	Ber.	C 75,93	H 5,10	N 8,85
		Gef.	76,09	5,07	8,80

1.3-Bis-[2.4.6-trimethylphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolat (40)

Darstellung analog 38, jedoch 10 Stdn. im Rückfluß erhitzen.
 Ausbeute: 0,8 g (46 % bezogen auf 2.4.6-Trimethylanilin)
 F (aus DMF): $> 350^{\circ}$ (ab $\sim 320^{\circ}$ ist die Sublimation zu beobachten, ab $\sim 340^{\circ}$ tritt Verfärbung ein)

$C_{22}H_{24}N_2O_2$	(348,5)	Ber.	C 75,83	H 6,94	N 8,04
		Gef.	75,98	7,09	8,23

1.3-Bis-[naphthyl-(1)-amino]-cyclobuten-dyliumdiolat (41)

Darstellung analog 38.
 Ausbeute: 1,60 g (88 %) hellgelbe, glänzende Substanz.
 F (aus DMF): $343-344^{\circ}$

$C_{24}H_{16}N_2O_2$	(364,4)	Ber.	C 79,11	H 4,43	N 7,69
		Gef.	78,96	4,50	8,00

1.3-Bis-(N-phenyl-N-methyl-amino)-cyclobuten-dyliumdiolat (42)

Darstellung analog 38, jedoch 7 Stdn. im Rückfluß erhitzen.
 Ausbeute: 1,35 g (92 %) gelbe, glänzende Blättchen.
 F (aus DMF): 199°

$C_{18}H_{16}N_2O_2$	(292,3)	Ber.	C 73,96	H 5,52	N 9,58
		Gef.	73,66	5,54	9,44

1.3-Bis-(N,N-diphenylamino)-cyclobuten-dyliumdiolat (43)

Darstellung analog 38, jedoch 30 ml Methanol als Lösungsmittel.

Ausbeute: 1,4 g (64 %) gelbe Substanz.

F (aus DMF): 389-390° (unter Braunfärbung)

$C_{28}H_{20}N_2O_2$	(416,5)	Ber.	C 80,75	H 4,84	N 6,73
		Gef.	80,61	5,08	6,60

Squarat aus QS und Anilin (46)

1,14 g (0,01 Mol) QS werden durch Erhitzen in ca. 50 ml CH_3OH gelöst, die Lösung auf 20-30° abgekühlt und 1,85 g (0,02 Mol) frisch destilliertes Anilin hinzugegeben. Das farblose Salz wird abgesaugt und i.V. bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 2,8 g (93 %)

F: Beim Erhitzen tritt stufenweise Kondensation zu 48 und 31 ein.

$C_{16}H_{16}N_2O_4$	(300,3)	Ber.	C 63,99	H 5,37	N 9,33
		Gef.	63,98	5,30	9,08

Squarat aus QS und 2-Aminophenol (47)

1,14 g (0,01 Mol) QS und 2,18 (0,02 Mol) 2-Aminophenol werden getrennt in je 300 ml H_2O gelöst (die Auflösung des 2-Aminophenols wird zweckmäßigerweise auf der Schüttelmaschine vorgenommen), die Lösungen vereinigt und im Rotationsverdampfer i.V. bei 25-30° stark eingeeengt. Das in farblosen Nadeln anfallende Squarat wird abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. (Bei Verwendung von sublimiertem 2-Aminophenol fällt 47 analysenrein an).

Ausbeute: 3,0 g (91,5 %)

F: Beim Erhitzen kondensiert 47 stufenweise zu 49 und 32.

Monokondensationsverbindung aus QS und Anilin (48)

1 g Anilinsquarat 46 werden 2 Stdn. in 100 ml Methanol im

Rückfluß zum Sieden erhitzt. (Magnetprüher). Nach ca. 1 Std. beginnt sich 48 in Form farbloser, leicht gelblich verunreinigter Kristalle abzuschcheiden. Die Substanz wird abgesaugt, das Filtrat bis fast zur Trockne im Rot.-verd. i.V. eingengt und die ausfallende Substanz mit der 1. Fraktion vereinigt.

Ausbeute: 0,70 g (74,5 %) (Zur Analyse wird 48 aus Methanol durch Einengen der Lösung bei 20-30° i.V. umkristallisiert). F: Beim Erhitzen über 200° kondensiert 48 zum QS-1.3-bisamid 31.

$C_{16}H_{14}N_2O_3$	(282,3)	Ber.	C 68,08	H 5,00	N 9,92
		Gef.	68,23	4,92	9,69

Monokondensationsverbindung aus QS und 2-Aminophenol (49)

1,14 g (0,01 Mol) QS und 2,18 g 2-Aminophenol werden 3 Stdn. in 150 ml Methanol unter Rühren mit einem Magnetprüher im Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei Verb. 48.

F: Beim Erhitzen über 200° tritt Kondensation zum QS-1.3-bisamid 32 ein. Ausb.: 2,9 g (87,5 %) (als Monohydrat)

Umkristallisation wie bei 48.

$C_{16}H_{16}N_2O_6$	(332,3)	(als Monohydrat)			
		Ber.	C 57,83	H 4,85	N 8,43
		Gef.	57,97	4,80	8,43

Kupferchelat des 1.3-Bis-[2-hydroxyphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-diylumdiolats (53)

1,48 g (0,005 Mol) 32 werden in 50 ml Methanol suspendiert und mit 1,12 g (0,02 Mol) KOH (in 50 ml Wasser gelöst) und danach mit etwas mehr als der berechneten Menge Kupferacetat (ca. 10 % Cu^{2+} -Überschuß) versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht (Raumtemperatur) wird der dunkle, feinkristalline Chelatniederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und erschöpfend mit Methanol extrahiert.

Ausbeute: 1,9 g (83 %)

F: Bei 350° noch nicht geschmolzen.

$C_{16}H_{12}N_2O_6Cu_2$ (455,5)	Ber.	C 42,19	H 2,67	N 6,16
(Dihydrat)	Gef.	41,20	2,81	6,32

(Das Kupferchelate des gleichen Liganden als Diammoniakat 53a wurde durch Erhitzen einer Lösung von 32 in 25%igem wäßrigem Ammoniak und einem Überschuß an Kupferacetat erhalten).

Kupferchelate des 1.3-Bis-[2-carboxyphenyl-(1)-amino]-cyclobuten-diyliumdiolats (54)

1 g der Verb. 38 wird mit einem Überschuß Kupferacetat (ungef. das Doppelte der berechneten Menge) in ca. 20 ml DMF unter Rührung 1 Std. im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das bräunlich-olivgrüne Chelate abgesaugt, mit DMF ausgekocht (um nicht umgesetzte Anteile des Liganden zu entfernen) und erschöpfend mit Methanol extrahiert.

Ausbeute: 1,25 g (86 %)

F: Bei 350° noch nicht geschmolzen.

$C_{18}H_{12}N_2O_8Cu_2$ (511,4)	(als Dihydrat)
Ber.	C 42,28 H 2,36 N 5,48
Gef.	42,20 2,23 5,53

Additionsverbindung aus QS und o-Phenylendiamin
(1:2-Verbindung) 66

1,14 g (0,01 Mol) QS werden in 25 ml ca. 80° heißem Wasser, 2,16 g (0,02 Mol) o-Phenylendiamin in 600 ml Äthanol gelöst und die Lösungen vereinigt. Im Rot.-verd. wird anschließend bei 30° bis auf ca. 80 ml eingeeengt.

Ausbeute: 2,8 g (85 %) farblose, stark lichtbrechende Kristalle.

F: Beim Erhitzen Kondensation zu 64. Gleichzeitig sublimiert

das 2. Mol o-Phenylendiamin ab (IR-spektroskopisch nachgewiesen).

$C_{16}H_{18}N_4O_4$	(330,3)	Ber.	C 58,18	H 5,49	N 16,96
		Gef.	58,33	5,44	17,12

Additionsverbindung aus QS und o-Phenylendiamin
(1:1-Verbindung) 67

1,14 g (0,01 Mol) QS werden in 25 ml ca. 80° heißem Wasser, 1,08 g (0,01 Mol) o-Phenylendiamin in 400 ml Äthanol gelöst und die Lösungen vereinigt. Im Rot.-verd. wird anschließend i.V. bei ca. 30° bis auf ungef. 50 ml eingeeengt. Farblose Substanz fällt gut kristallisiert aus.

Ausbeute (nach Aufarbeitung des Filtrats): 1,8 g (81 %).

F: Beim Erhitzen kondensiert 67 zum Cyclobuta[b]chinoxalin 64.

$C_{10}H_{10}N_2O_4$	(222,2)	Ber.	C 54,05	H 4,56	N 12,61
		Gef.	53,91	4,61	12,46

1.3-Bis-[piperidyl-(1)]-cyclobuten-diyliumdiolat (68)

1,14 g (0,01 Mol) QS werden in 2 ml H_2O durch Rühren suspendiert und unter Eiskühlung 1,7 g Piperidin hinzugefügt. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer soweit i.V. eingeeengt, bis ein Öl resultiert. Dieses wird in einem 25 ml-Röhlchen in ein auf 110° vorgeheiztes Glycerinbad getaucht und schwaches Vakuum angelegt, um das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Die Temperatur wird im Verlauf von ca. 30 Min. bis auf 200° gesteigert. Ab ~ 140° tritt lebhaft Bläschenbildung im Öl ein, die nach ungef. 15 Min. fast aufhört. Nach 20-25 Min. erstarrt der Ansatz zu einem Kristallbrei. Nach dem Abkühlen wird mit 25 ml C_2H_5OH/H_2O (1:1) versetzt, zum Sieden erhitzt bis alles gelöst ist (die Lösung ist durch Nebenprodukte rot gefärbt) und im Rot.-Verd. weitgehend eingeeengt. Die fast farblosen, leicht rötlich

verfärbten Kristalle werden abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 50° getrocknet.

F: 298° (aus Wasser umkristallisiert)

$C_{14}H_{20}N_2O_2$	(248,3)	Ber.	C 67,72	H 8,12	N 11,28
		Gef.	67,69	8,37	11,29

1.3-Bisaminocyclobuten-diyliumdiolat (69)

0,3 g Ammonsquarat ³¹⁾ werden solange in 3 ml siedendem Glycerin erhitzt, bis sich die Lösung gelblich färbt (ca. 10 Min.). Dann wird bis auf ungef. 80° abkühlen gelassen. Nach 2stündigem Stehenlassen wird der blaßgelbe, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser und danach mit Aceton gewaschen.

Ausbeute: 0,05 g (22,0 %)

F: (aus DMF) 69 schmilzt nicht unterhalb 350°. Ab ~ 300° tritt Dunkelfärbung ein.

$C_4H_4N_2O_2$	(112,1)	Ber.	C 42,86	H 3,59	N 25,00
		Gef.	43,22	3,51	24,14

Poly[azi-phenylen-(1.4)-azamer-alt-quadratyl-(1.3)-amer] (72) (Polyamid aus QS und p-Phenylendiamin)

1,14g (0,01 Mol) 1.2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure QS) werden mit 1,08 g (0,01 Mol) p-Phenylendiamin 10 Min. in 40 ml Glycerin im Rückfluß erhitzt und danach innerhalb von 15 Min. ca. 10 ml des Glycerins unter Normaldruck abdestilliert, um das bei der Kondensation entstandene Wasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und das dunkelbraune Polykondensat zunächst mit Pyridin und dann mit Methanol erschöpfend extrahiert.

$(C_{10}H_6N_2O_2)_n$	(186,2) _n	Ber.	C 64,51	H 3,25	N 15,05
		Gef.	64,12	3,52	14,58

Poly[azi-biphenylen-(4.4')-azamer-alt-quadratyl-(1.3)-amer] (73)
(Polyamid aus QS und Benzidin)

Darstellung analog 72.

$(C_{16}H_{10}N_2O_2)_n$	(262,3) _n	Ber. C 73,27	H 3,84	N 10,68
		Gef. 73,56	4,06	10,61

Poly[azihexazamer-alt-quadratyl-(1.3)-amer] (74)
(Polyamid aus QS und 1.6-Diaminohexan)

a) Darstellung des Squarates

1,14 g (0,01 Mol) 1.2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure QS) werden in 15 ml heißem Wasser gelöst. Unter Rühren wird hierzu eine Lösung von 1,16 g (0,01 Mol) 1.6-Diaminohexan in 200 ml Aceton getropft. Nach dem Erkalten wird das Squarat abgesaugt und zweimal durch Lösen in etwa 5-10 ml heißem Wasser und portionsweiser Zugabe von insgesamt etwa 150 ml Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 2,1 g (91 %)

b) Polykondensation

Zur Polykondensation wird 1 g des Salzes in 5 ml m-Kresol 30 Min. im Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel innerhalb von 15 Min. unter Normaldruck weitgehend abdestilliert (etwa 9 ml). Nach dem Abkühlen wird aus der hochviskosen Lösung durch Verrühren mit Aceton das Polyamid ausgefällt, abgesaugt und aus Ameisensäure umgefällt. Das fast farblose, leicht gelbstichige Polykondensat wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

$(C_{10}H_{14}N_2O_2)_n$	(194,2) _n	Ber. C 61,84	H 7,27	N 14,42
		Gef. 62,07	7,37	14,51

Poly [aziocetazamer-alt-quadratyl-(1,3)-amer] (75)

(Polyamid aus QS und 1.8-Diaminooctan)

1 g des analog zu 74 dargestellten und gereinigten Quadrates des 1.8-Diaminooctans wird zur Entfernung des adsorbierten Luftsauerstoffs in ca. 5 ml Wasser gelöst und das Wasser in geschlossener Apparatur unter N_2 -Einleitung abdestilliert. Im Glycerinbad wird bis auf $210-220^\circ$ erhitzt (ebenfalls im N_2 -Strom), 20 Min. bei dieser Temp. gehalten und anschließend unter Vakuum (0,1 Torr) 25 Min. nachkondensiert, wobei im Verlauf dieser Zeit die Temperatur bis 250° gesteigert wird. Die während der Kondensation in der Schmelze eintretende Bläschenbildung (Wasserabspaltung) hört gegen Ende der Reaktion auf und das Polyamid erstarrt zu einer bernsteinfarbenen Masse.

$(C_{12}H_{18}N_2O_2)_n$	(222,3) _n	Ber.	C 64,84	H 8,16	N 12,60
		Gef.	64,71	7,97	12,62

Poly [azidecazamer-alt-quadratyl-(1.3)-amer] (76)

(Polyamid aus QS und 1.10-Diaminodecan)

Darstellung analog 75.

$(C_{14}H_{22}N_2O_2)_n$	(250,3) _n	Ber.	C 67,17	H 8,86	N 11,19
		Gef.	67,27	8,76	11,06

Poly [N-methylazhexi-N-methylazamer-alt-quadratyl-(1.3)-amer] (77)

(Polyamid aus QS und N.N'-Dimethyl-1.6-diaminohexan)

Das Salz der QS mit N.N'-Dimethyl-1.6-diaminohexan wird analog dem Quadrat von 74 dargestellt und gereinigt.

Zur Entfernung des am Salz adsorbierten Luftsauerstoffs wird 1 g des Squarates in 5 ml Ameisensäure gelöst und unter N_2

das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Dann wird die Temp. bis auf 200° erhöht und 40 Min. bei 230-240° nachkondensiert. Das bernsteinfarbene Polykondensat ist im Gegensatz zu den Polyamiden mit R=H auch in heißem DMF gut löslich.

$(C_{12}H_{18}N_2O_2)_n$	(222,3) _n	Ber.	C 64,84	H 8,16	N 12,60
		Gef.	64,65	7,87	12,48

Poly[piperazinylen-(1.4)-amer-alt-quadratyl-(1.3)-amer] (78)
(Polyamid aus QS und Piperazin)

Darstellung des Piperazin-Squarats wie bei 74, Polykondensation in Glycerin analog 72. Das farblose, leicht gelblich verunreinigte Polykondensat wird erschöpfend mit Pyridin und danach 2 Stdn. mit Methanol extrahiert.

$(C_8H_8N_2O_2)_n$	(164,2) _n	Ber.	C 58,52	H 4,92	N 17,06
		Gef.	56,48	4,94	16,36

Poly[azi-phenylen-(1.4)-azamer-alt-quadratyl-(1.2)-amer] (79)
(Polyamid aus QS-Ester und p-Phenylendiamin)

1,7 g (0,01 Mol) 1.2-Diäthoxycyclobutendion werden in 20 ml DMF und 1,08 g (0,01 Mol) p-Phenylendiamin in 180 ml DMF gelöst, die Lösungen vereinigt und 2 1/2 Stdn. im Rückfluß erhitzt. Anschließend werden ca. 150 ml DMF unter Normaldruck abdestilliert, wobei die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt wird. Das braune Polykondensat wird abgesaugt und mit Methanol extrahiert.

$(C_{10}H_6N_2O_2)_n$	(186,2) _n	Ber.	C 64,51	H 3,25	N 15,05
		Gef.	62,19	3,93	15,50

Poly[azi-bipnnylen-(4.4')-azamer-alt-quadratyl-(1.2)-amer] (80)

(Polyamid aus QS-Ester und Benzidin)

Darstellung analog 79.

$(C_{16}H_{10}N_2O_2)_n$	(262,3) _n	Ber.	C 73,27	H 3,84	N 10,68
		Gef.	71,77	4,37	11,35

Poly[azihexazamer-alt-quadratyl-(1.2)-amer] (81)

(Polyamid aus QS-Ester und 1.6-Diaminohexan)

1,7 g (0,01 Mol) 1.2-Diäthoxy-cyclobutendion werden in 50 ml DMSO gelöst. 1,16 g (0,01 Mol) 1.6-Diaminohexan werden in 100 ml DMSO gelöst, die Lösungen vereinigt und unter Rühren mit einem Magnetrührer ein schwacher N_2 -Strom durchgeleitet. Die Temp. wird 2 Stdn. auf 125 - 130° eingestellt und danach schwaches Vakuum angelegt und der größte Teil (120 bis 140 ml) DMSO abdestilliert, um den Äthylalkohol möglichst weitgehend aus dem Kondensationsgleichgewicht zu entfernen. Dann läßt man abkühlen und saugt das ausgeflockte farblose Polyamid ab. Eine Reinigung kann durch Extraktion mit Methanol oder durch Umfällen aus Kresolen oder Säuren erfolgen.

$(C_{10}H_{14}N_2O_2)_n$	(194,2) _n	Ber.	C 61,84	H 7,27	N 14,42
		Gef.	61,63	7,32	14,66

Poly[aziocazamer-alt-quadratyl-(1.2)-amer] (82)

(Polyamid aus QS-Ester und 1.8-Diaminooctan)

Darstellung analog 81.

$(C_{12}H_{18}N_2O_2)_n$	(222,3) _n	Ber.	C 64,84	H 8,16	N 12,60
		Gef.	64,84	8,06	12,68

Poly[azidecazamer-alt-quadratyl-(1.2)-amer] (83)

(Polyamid aus QS-Ester und 1.10-Diaminodecan)

Darstellung analog 81.

$C_{14}H_{22}N_2O_2$	(250,3)	Ber.	C 67,17	H 8,86	N 11,19
		Gef.	67,28	9,07	11,15

Poly[N-methylazhexi-N-methylazamer-alt-quadratyl-(1.2)-amer]
(Polyamid aus QS-Ester und N.N'-Dimethyl-1.6-diaminohexan) (84)

Darstellung ähnlich 81, nur wird hier das DMSO nach dem Temperieren auf $125-130^{\circ}$ unter Vakuum völlig abgezogen. Das fast farblose Polykondensat ist im Gegensatz zu den Polyamiden mit $R=H$ auch in heißem DMF gut löslich.
F: 170°

$(C_{12}H_{18}N_2O_2)_n$	(222,3)	n	Ber.	C 64,84	H 8,16	N 12,60
			Gef.	65,03	7,95	12,83

5.6-Dioxo-1.4-diphenyl-1.2.3.4.5.6 -hexahydro-cyclobuta [1.2-b]-pyrazin (60)

- a) 1,7 g (0,01 Mol) 1.2-Diäthoxy-cyclobutendion werden in 20 ml Äthanol, 2,12 g (0,01 Mol) N.N'-Diphenyläthylen-diamin in 50 ml Äthanol gelöst, die Lösungen vereinigt, mit einer katalytischen Menge QS versetzt und 4 Stdn. lang im Rückfluß erhitzt. Nach ca. 1 Std. beginnt 60 in Form fast farbloser, leicht gelbstichiger Nadeln auszufallen, die nach dreimaligem Waschen mit wenig Äthanol bereits gute Analysenwerte ergaben.
Ausbeute (nach Aufarbeitung des Filtrates): 1,5 g (51,7 %)
- b) Wird statt des 1.2-Diäthoxy-cyclobutendions die äquivalente Menge QS eingesetzt, so steigt die Ausbeute an 60 bis auf 1,8 g (62 %).
F (aus Äthanol): 275° .

$C_{18}H_{14}N_2O_2$	(290,3)	Ber.	C 74,47	H 4,86	N 9,65
		Gef.	74,46	4,86	9,77

(Die Mutterlauge enthält bei a) wechselnde Mengen des QS-1.2-polyamids 61. Soll dieses als Hauptprodukt erhalten werden, so wird wie unter a), jedoch ohne QS-Zusatz und in insgesamt 30 ml Äthanol, gearbeitet).

Poly[N-phenylazäthi-N-phenyl-azamer-alt-quadratyl-1.3-amer] (62)
(Polyamid aus QS und N.N^I-Diphenyläthylendiamin)

Darstellung des Squarats analog 74. Polykondensation analog 77.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2)_n$	(290,3)	n	Ber.	C 74,47	H 4,86	N 9,65
			Gef.	75,42	5,29	10,34

Monokondensationsprodukt aus QS und p-Phenylendiamin (87)

1,08 g (0,01 Mol) p-Phenylendiamin werden mit 1,36 g (0,012 Mol) QS (entsprechend einem QS-Überschuß von 20 %) in 150 ml Methanol 3 Stdn. im Rückfluß erhitzt. 87 fällt karminrot aus-
Ausbeute: 2,0 g (98 % bezogen auf p-Phenylendiamin)

$C_{10}H_8N_2O_3$	(204,2)	Ber.	C 58,82	H 3,95	N 13,72
		Gef.	59,03	3,90	13,55

Monokondensationsprodukt aus QS und Benzidin (88)

1,84 g (0,01 Mol) Benzidin werden mit 1,11 g (0,01 Mol) QS in 100 ml Wasser 3 Stdn. im Rückfluß erhitzt. Aus der stark sauren wäßrigen Lösung fällt 88 als gelbe, voluminöse Substanz aus.

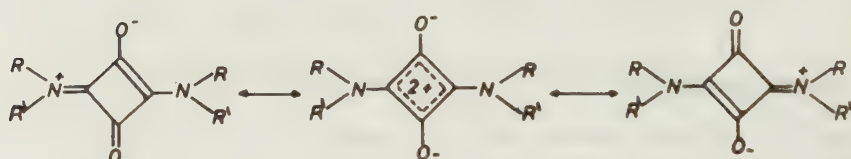
Ausbeute: prakt. quantitativ

$C_{16}H_{12}N_2O_3$	(280,3)	Ber.	C 68,57	H 4,32	N 9,99
		Gef.	68,83	4,33	9,96

Bei der Darstellung der Polyamide durch Schmelzkondensation sind die Ausbeuten praktisch quantitativ. Wird in Lösungsmitteln kondensiert, so liegt auch hier die Ausbeute (bei Beachtung der speziellen Darstellungshinweise) meist über 90 %.

18. O Zusammenfassung

Durch Kondensation von 1.2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure QS) mit primären oder sekundären Aminen in Alkoholen oder hochsiedenden aprotischen Lösungsmitteln wurden erstmalig Quadratsäure-1.3-bisamide (31-43) synthetisiert, die das mesomeriestabilisierte 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat-System enthalten und eine neue Klasse intramolekularer

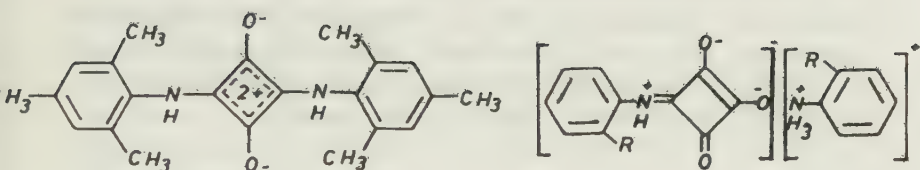


31-43 $R = \text{Alkyl- oder Arylrest}$

$R' = \text{H, Alkyl- oder Arylrest}$

Salze darstellen.

Die Struktur der QS-1.3-bisamide wurde durch die Synthese des 1.3-Bis-[2.4.6-trimethylphenyl-(1-amino)-cyclobuten-dyliumdiolats (40) (Ausschluß einer Kernsubstitution) sowie durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Messungen bewiesen. Als bei der Synthese der QS-1.3-bisamide auftretende Zwischenverbindungen wurden die Salze der QS mit den primären bzw. sekundären Aminen (Squarate) sowie die Salze der Monokondensationsprodukte 48 und 49 isoliert und deren Struktur auf chemischem Wege und durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Durch Isolierung und Untersuchung dieser Zwischenverbindungen sowie durch stufenweise Kondensation der Squarate über die Monokondensationsprodukte zu den QS-1.3-bisamiden wurde der Reaktionsverlauf verfolgt

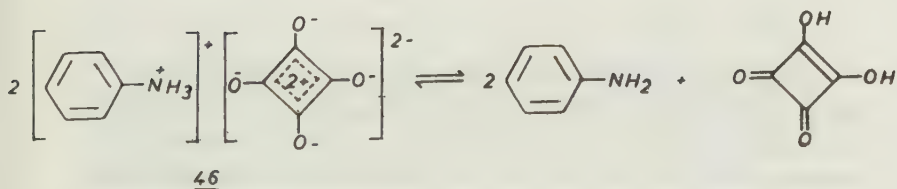


40

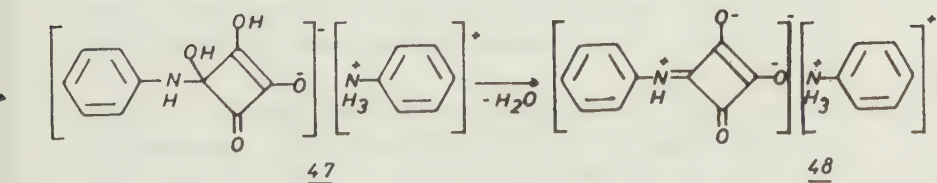
48 (R=H)

49 (R=OH)

und ein Reaktionsmechanismus für die Kondensation aufgestellt:

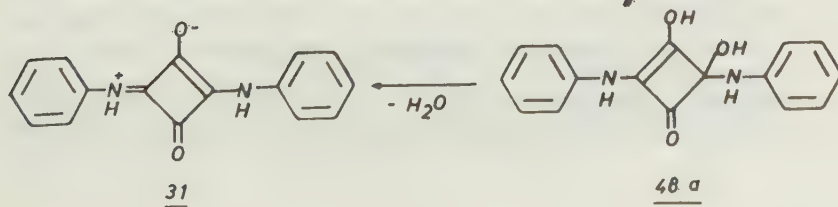


46



47

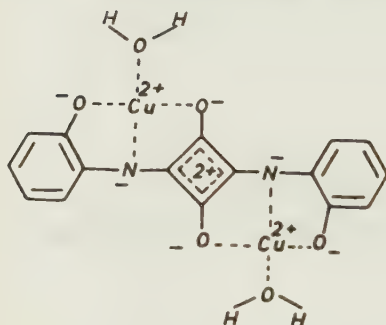
48



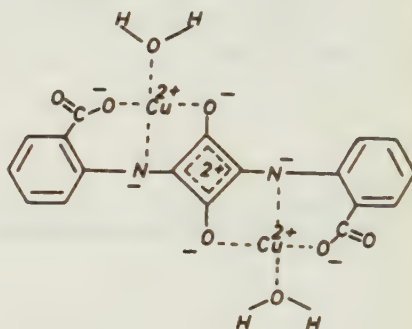
31

48 a

Das Chelatbildungsvermögen der am Phenylkern in ortho-Stellung Donatorgruppen tragenden 1.3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolate 32 und 38 wurde untersucht, die Kupferchelate dieser Verbindungen (53 und 54) dargestellt und das Verhältnis Cu^{2+} :Ligand in diesen Chelaten mit 2:1 ermittelt.

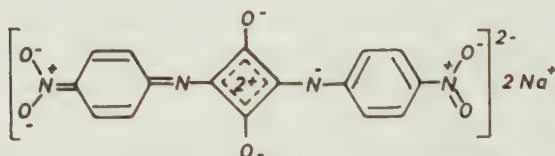


53



54

Die Di-alkaliverbindungen 55 und 55a der beiden isomeren QS-1.3-bisamide 34 und 36 wurden dargestellt und untersucht. Die intensiv gefärbten Substanzen besitzen ein neuartiges Farbstoffsystem, bei dem die Cyclobuten-dyliumdiolat-Gruppierung über Stickstoffatome mit den aromatischen Kernen in

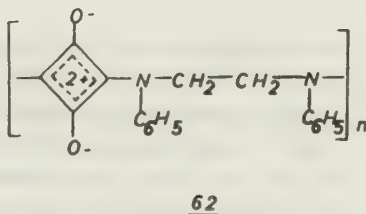
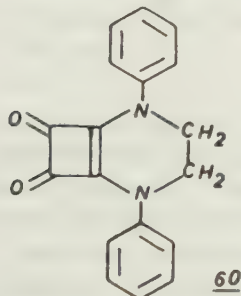


55 (55a: o-ständige NO_2 -Gruppen)

mesomere Wechselwirkung tritt. Die m-Nitroverbindung 35 ergibt dagegen mit Alkali eine wesentlich schwächere Farbver-

tiefung, da in diesem Fall keine Mesomerie über chinoide Strukturen möglich ist.

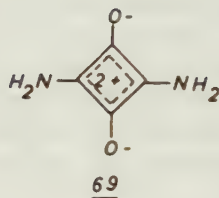
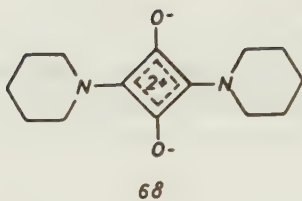
Bei der Kondensation von QS mit N.N'-Diphenyläthylendiamin wurde das cyclische 5,6-Dioxo-1,4-diphenyl-1,2,3,4,5,6 -hexahydro-cyclobuta[1,2-b]pyrazin (60) und das kettenförmige Polykondensat 62 erhalten.



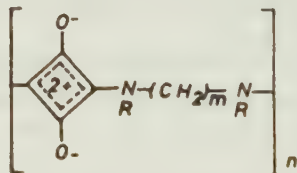
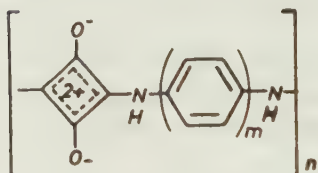
Durch Variation der Reaktionsbedingungen (insbesondere des Lösungsmittels) konnte die Reaktion überwiegend zur Bildung des Monomeren 60 oder des Polymeren 62 gelenkt werden. Mit dem Quadratsäurediäthylester und N.N'-Diphenyläthylendiamin wurde das zu 62 isomere QS-1,2-polyamid 61 erhalten.

Die zu Cyclobuta[b]chinoxalinen führende Reaktion von QS mit o-Phenylendiamin ³⁹⁾ wurde durch Isolierung und Charakterisierung der Zwischenverbindungen 66 und 67 untersucht.

Unter extremeren Reaktionsbedingungen gelang es, auch QS-1,3-bisamide nichtaromatischer Amine, das 1,3-Bis-[piperidyl-(1)]-cyclobuten-dyliumdiolat 68 und die unsubstituierte Stammsubstanz dieser Verbindungsklasse, das 1,3-Bisaminocyclobuten-dyliumdiolat (69) darzustellen. Die bei den entsprechenden isomeren QS-1,2-bisamiden im IR-Spektrum bei 1770-1840 und 1680-1730 cm^{-1} erscheinenden C=O-Banden treten bei 68 und 69 analog wie bei den QS-1,3-bisamiden 31-43 mit aromatischen Substituenten nicht auf.



Durch Kondensation von bifunktionellen primären und sekundären Aminen mit QS wurden 1.3-Polyamide der Quadratsäure synthetisiert, die ebenfalls das mesomere Cyclobuten-dyliumdiolat-System enthalten und eine neue Polyamidgruppe darstellen. Die QS-1.3-polyamide aus aromatischen Diaminen 72 und 73 sind gefärbte, schwerlösliche Substanzen, die thermisch bemerkenswert stabil sind. Die Struktur der aus QS und aliphatischen Diaminen erhaltenen Polyamide 74-77 ähnelt denen der Nylonpolyamide, jedoch werden die Eigenschaften, wie Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte, Löslichkeit und mecha-

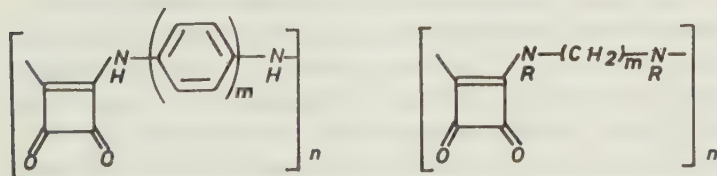


nische Festigkeit wesentlich durch das zu starken Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Wechselwirkungen führende Cyclobuten-dyliumdiolat-System beeinflusst.

Die QS-1.3-polyamide 74-77 werden als farblose oder leicht gelblich gefärbte Polykondensate erhalten und sind in starken anorganischen Säuren, Kresolen oder Ameisensäure löslich oder stark quellbar. Aus diesen Lösungen lassen sich Filme oder Folien gießen. Die aus primären aliphatischen Diaminen erhaltenen Polykondensate sind bei 350° noch nicht geschmolzen, die N-alkylierten QS-1.3-polyamide stellen dagegen schmelzbare Thermoplaste dar und lassen sich auch aus der Schmelze zu Filmen oder Folien vergießen.

Der Reaktionsverlauf der Polykondensation konnte ähnlich wie bei den monomeren QS-1.3-bisamiden durch Isolierung und IR-spektroskopische Untersuchung von Zwischenverbindungen verfolgt und ein Reaktionsschema aufgestellt werden.

Weiterhin wurden durch Polykondensation der QS-Diester mit bifunktionellen aromatischen und aliphatischen Aminen die isomeren QS-1.2-polyamide 79 - 84 dargestellt, die als Vier-ring-Einheit das 1.2-disubstituierte Cyclobutendion-System



79 $m = 1$

80 $m = 2$

81-84 ($m = 6, 8 \text{ oder } 10,$

$R = H \text{ oder } CH_3$)

enthalten. Auch diese Polykondensate schmelzen nicht unter 350° , sind in Säuren und Kresolen löslich und lassen sich aus diesen Lösungen zu farblosen Filmen und Folien vergießen. N-alkylierte QS-1.2-polyamide sind wie die entsprechenden 1.3-Isomeren thermoplastisch und auch aus der Schmelze

zu farblosen Formstücken oder Folien vergießbar. Weitere Eigenschaften der beiden isomeren Polyamidgruppen wurden durch thermogravimetrische Messungen und durch Bestimmung der Staudinger-Indices charakterisiert.

Mit dem Ziel, die Eigenschaften der Polyamide durch die Veränderung der Bedingungen für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerenketten zu variieren, wurden Mischpolykondensate aus QS-Diestern mit Mischungen unsubstituierter und N-substituierter aliphatischer Diamine dargestellt. Beim Einsatz äquimolarer Mengen Octamethyldiamin und N,N'-Dimethylhexamethyldiamin wurde ein Mischpolykondensat erhalten, das noch thermoplastisch verformbar ist, aber einen höheren Schmelzpunkt besitzt ($\sim 210^{\circ}$), als das entsprechende QS-1.2-polyamid 84, bei dem alle H-Atome der NH-Gruppen durch CH_3 -Gruppen substituiert sind. Mischpolykondensate, die ausschließlich aus Squaraten primärer, aber verschieden lange C-Ketten (z.B. C_8 - und C_{10} -Ketten) enthaltenden aliphatischen Diaminenerhalten wurden, waren dagegen noch nicht thermoplastisch verarbeitbar. Die Störung der gleichmäßigen Ausbildung von Wasserstoffbrücken reicht bei diesen Polykondensaten nicht aus, um einen Schmelzpunkt unterhalb 350° zu erreichen, was durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der zwitterionischen Vierringsysteme erklärt werden kann. Durch Mischpolykondensation von Squaraten mit Nylonsalzen wurden modifizierte Nylonpolyamide synthetisiert, bei denen ein Teil des Dicarbonsäurerestes durch das Cyclobuten-diyliumdiolat-System ersetzt ist, wodurch eine Verbesserung der elektrostatischen Eigenschaften und der Anfärbbarkeit gegenüber herkömmlichen Nylonpolyamiden angestrebt wurde.

19.0 Literaturverzeichnis

- 1) S. Cohen, J.R. Lacher u. J.D. Park, J. Amer. chem. Soc. 81, 3480 (1959).
- 2) J.D. Park, S. Cohen u. J.R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 84, 2919 (1962).
- 3) R. West, H.Y. Niu, D.L. Powell u. M.V. Evans, J. Amer. chem. Soc. 82, 6204 (1960).
- 4) R. West u. D.L. Powell, J. Amer. chem. Soc. 85, 2577 (1963).
- 5) M. Ito u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 85, 2580 (1963).
- 6) R. West, H.Y. Niu u. M. Ito, J. Amer. chem. Soc. 85, 2584 (1963).
- 7) S. Skujins, J. Delderfield u. G.A. Webb, Tetrahedron, 24, 4805 (1968).
- 8) H.-E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 80, 541 (1968).
- 9) G. Maahs u. P. Hegenberg, Angew. Chem. 78, 927 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 888 (1966).
- 10) R. West u. H.Y. Niu, J. Amer. chem. Soc. 85, 2589 (1963).
- 11) S. Cohen u. S.G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 88, 1533 (1966).
- 12) E.J. Smutny, M.C. Caserio u. J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1793 (1960).
- 13) A.T. Blomquist u. E.A. La Lancette, J. Amer. chem. Soc. 84, 220 (1962).
- 14) W. Broser u. M. Seekamp, Tetrahedron Letters 51, 6337 (1966).
- 15) A. Treibs u. K. Jacob, Ann. Chem. 699, 153 (1966), ebenda 712 (1968) 123.
- 16) A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 79, 581 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 553 (1967).
- 17) J. Gauger, Diplomarbeit, Berlin 1966.
- 18) E. Bayer u. G. Schenk, Chem. Ber. 93, 1184 (1966).
- 19) E. Bayer, Angew. Chem. 76, 76 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 325 (1964).
- 20) I. Murase, Bull. chem. Soc. Japan 32, 827 (1959).
- 21) E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2325 (1957).

- 22) G. Manecke und J. Gauger, Chem. Ber. 101, 3326 (1968).
- 23) G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters 36, 3509 (1967).
- 24) G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters 11, 1339 (1968).
- 25) H.-E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 78, 937 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 894 (1966).
- 26) W. Ziegenbein u. H.-E. Sprenger, Angew. Chem. 78, 937 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 894 (1966).
- 27) G. Powell u. F.R. Johnson, Org. Synth. 14, 68 (1934) Coll. Vol. 2, S. 449.
- 28) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (3. Aufl. 1964) S. 487.
- 29) "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", L.J. Bellamy (Steinkopf-Verlg. Darmstadt, 2. Aufl. 1966) S. 137 u. S. 278.
- 30) Lecomte, Rev. Optique 28, 353 (1949)
- 31) K. Jacob, Dissertat. München 1967.
- 32) H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D.H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, S. 101.
- 33) F. Umland et. al., Z. analyt. Chem., 216, 125 (1966).
- 34) P. Pfeiffer et. al., J. Prakt. Chem. N. F. 149, 217 (1937).
- 35) A.E. Martell u. M. Calvin, "Die Chemie der Metallchelateverbindungen", Verlag Chemie S.257 (1958).
- 36) G. Schulz, "Die Kunststoffe", Hanser-Verlg. München (1959) S. 109 u. 233.
- 37) P. Schlack, Franz. P. 868 127 (I.G. Farbenindustrie)
- 38) K.H. Meyer und H. Mark, "Makromolekulare Chemie", Akadem. Verlags-gesellsch. Geest u. Portig K.G., Leipzig (1953) S.306
- 39) S. Skujins u. G.A. Webb, Chemical Communications, Seite 598 (1968).
- 40) D.G. Farum, B. Webster u. A.D. Wolf, Tetrahedron Letters 48, 5003 (1968).

- 41) Houben-Weil-Müller, "Methoden der org. Chemie" Bd. XI/I 1957, S. 394.
- 42) Weygand-Hilgetag, "Organische Experimentierkunst", Barth-Verlag (Leipzig), 1964, S. 620.
- 43) L.F. Fieser u. M. Fieser, "Organische Chemie", Verlag Chemie, 1965, S. 853.
- 44) H.K. Hall, J. Amer. chem. Soc. 79, 5441 (1957).
- 45) R.G. Pearson u. D.C. Vogelsong, J. Amer. chem. Soc. 80, (1958) 1038.
- 46) M. Gillois u. P. Rumpf, Bull. Soc. Chim. France 1954, Seite 112, Heft 1.
- 47) G. Manecke u. J. Gauger, Makromol. Chem. (im Druck).
- 48) G. Manecke u. J. Gauger, DBP.-Anm. P 17 70 909.0 und P 17 70 910.3 (19.7.1968).
- 49) G. Manecke u. J. Gauger, DBP.-Anm. P 17 70 221.5 (23.8.68).
- 50) W.O. Baker u. C.S. Fuller, J. Amer. Chem. Soc. 65, (1943) 1120.
- 51) E.L. Wittbecker u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 40 (1948) 875.
- 52) S. Peter, Chem. Ing. Techn. 32, (1960) 437.

Lebenslauf

Am 4. Juni 1939 wurde ich, Jürgen Gauger, als Sohn des Hofverwalters Erich Gauger und seiner Ehefrau Margarete, geb. Barz in Lustebuhr (Pommern) geboren.

1947 gelangten wir durch die Vertreibung nach Deuna (Thüringen), wo ich im selben Jahr eingeschult wurde. 1949 siedelte meine Familie nach Süpplingen (Krs. Helmstedt) über; in Helmstedt besuchte ich die Mittelschule bis zum Abschluß der "Mittleren Reife" (1956). 1956-1958 besuchte ich die Chemoberufsfachschule von Dr. Serger, Braunschweig (dort Staatsexamen als Chemotechniker im April 1958). Anschließend arbeitete ich bis 1960 im Forschungslabor der Sichelwerke AG (Hannover); weiterhin bereitete ich mich während dieser Zeit auf die Extern-Reifeprüfung vor, die ich im April 1960 ablegte.

Im WS 1960 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert und bestand im Juli 1963 die Diplomvorprüfung. Im Juli 1965 bestand ich die Diplomprüfung und begann im Herbst desselben Jahres unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Über die Reaktion von cyclischen α,β -Dionen mit 2-Aminophenol und die chelatbildenden Eigenschaften der Kondensationsprodukte", die ich im Sept. 1966 beendete. Im Oktober des gleichen Jahres begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation.

